Ueber die komplexen Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums und ihre Analogie mit entsprechenden Eisen(III)-verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

JAKOB WOLFF

aus Kaunas (Litauen)

Tag der Promotion: 19 Mai 1931
Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 1931

Druck: Doktordruck — Graphisches Institut Paul Funk,
Berlin SW 48, Friedrichstr. 231.

301

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referenten: Professor Dr. A. Rosenheim
Professor Dr. W. Schlenk

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533911_0151

Einleitung.

Die Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums sind in den letzten Jahren mehrfach, wie weiter unten gezeigt wird, daraufhin untersucht worden, ob sie in ihren Eigenschaften und Reaktionen eine stärkere Analogie mit denen des dreiwertigen Chroms oder denen des dreiwertigen Eisens aufweisen. Es ist ja bekannt, daß Elemente, deren Verbindungen sich von verschiedenen Wertigkeitsstufen ableiten, in diesen Verbindungsstufen vielfach Aehnlichkeit mit Verbindungen anderer gleichwertiger Elemente, die in anderen Gruppen des periodischen Systems stehen können, besitzen; so sind die Verbindungen des zweiwertigen Vanadiums vielfach mit denen des Magnesiums (II) oder des Mangans (II) vergleichbar; das fünfwertige Vanadium, das meistens anionisch auftritt, ist dem fünfwertigen Phosphor ähnlich. Für das dreiwertige Vanadium waren aber bisher die Analogien noch nicht festgelegt worden.

Es kommt hinzu, daß in der Untersuchung der Verbindungen des Vanadiums (III) noch bedeutende Lücken vorhanden waren, trotzdem die einfachen binären Verbindungen und auch eine Reihe von Doppelverbindungen eingehend untersucht sind, Lücken, die im Folgenden teilweise auszufüllen versucht wurde.

Das V(III)-Ion besitzt offenbar nur eine schwache Elektroaffinität, was vor allem aus der Neigung zur Komplexbildung zu schließen ist. Die Anzahl der bekannten einfachen Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums ist ziemlich gering.

Sehr charakteristisch sind die V(III)-Halogenide. Mit Fluor verbindet sich das Vanadium (III) zu $VF_3 \cdot 3\,H_2O$; ein wasserfreies V(III)-Fluorid ist, im Gegensatz zum Fe (III) und Cr (III), die mit Fluor, außer wasserhaltigen, auch wasserfreie Verbindungen bilden, nicht bekannt. Das V(III)-Fluorid ist bemerkenswert durch seine Neigung zur Bildung von Doppelfluoriden[1]), z. B. mit NH_4F, KF, ZnF_2, CoF_2, die den entsprechenden Doppelfluoriden von Eisen (III) und Chrom (III) sehr ähnlich sind. $VF_3 \cdot CoF_2 \cdot 7\,H_2O$ und $VF_3 \cdot NiF_2 \cdot 7\,H_2O$ sind mit $CrF_3 \cdot CoF_2 \cdot 7\,H_2O$ und $CrF_3 \cdot NiF_2 \cdot 7\,H_2O$ isomorph[1]).

Es sind zwei Vanadium(III)-Chloride bekannt: Das wasserfreie violette VCl_3 und das mit sechs Wasser kristallisierende grüne $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$. Beide Chloride erinnern durch ihre Färbung und physikalisches Verhalten an die entsprechenden Cr(III)-Verbindungen: $CrCl_3$ und $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$. Während aber das Cr(III)-Trichloridhexa-

[1]) Petersen: J. prakt. Chemie 40, S. 50.
[2]) J. Meyer u. Backa: Z. anorg. Chemie 135, S. 177.

hydrat in drei Isomeren auftritt, die sich dadurch voneinander unterscheiden, daß in einem alle drei Chloratome ionogen gebunden sind, im anderen zwei, im dritten nur eins, — existiert das V(III)-trichloridhexahydrat, ebenso wie das $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ — nur in einer Form, die die Konstitution $[V(H_2O)_6] \cdot Cl_3$ haben muß, weil Silbernitrat daraus sämtliches Chlor sofort als AgCl niederschlägt. Das Vanadiumtrichlorid bildet auch nicht, wie das Chromtrichlorid, eine Reihe von beständigen Amminen, sondern nur eine Verbindung $VCl_3 \cdot 6\,NH_3$[2]), die schon durch Wasser und sogar beim längeren Stehen an der Luft zersetzt wird, was auch beim Ferritrichloridhexamin $FeCl_3 \cdot 6\,NH_3$ der Fall ist[3]). Es waren bisher nur sehr wenige Doppelchloride des V(III) bekannt, und nur bei einem, dem Rubidiumvanadiumchlorid $Rb_2VCl_5 \cdot H_2O$, ist die Formel einwandfrei festgestellt worden[4]), — während das Fe (III), ganz besonders aber das Cr (III) eine lange Reihe von Doppelchloriden bilden.

Die beiden V(III)-Bromide VBr_3 und $VBr_3 \cdot 6\,H_2O$ schließen sich vollkommen an die V(III)-Chloride an. Mit Jod bildet das V(III) nur ein Salz, das $VJ_3 \cdot 6\,H_2O$, welches sehr leicht zerfällt und nur bei tiefer Temperatur beständig ist. Dieses könnte man mit dem wasserhaltigen Cr(III)-Jodid $CrJ_3 \cdot 9\,H_2O$, welches aber neun Wasser enthält, vergleichen; ein Fe(III)-Jodid scheint dagegen überhaupt nicht zu existieren. Doppelbromide und Doppeljodide des V(III) sind ebensowenig bekannt, wie ein wasserfreies V(III)-Jodid.

Aus dieser Uebersicht sieht man, daß die Vanadium(III)-Halogenide den Chrom(III)- und Eisen(III)Halogeniden ähnlich sind, aber daß sie in manchen Punkten von den einen wie von den anderen abweichen.

Es ist eine große Anzahl von V(III)-Sulfaten und Doppelsulfaten bekannt, was zuerst zur Vermutung führte, daß in ihnen Vergleichspunkte mit den sehr mannigfaltigen Cr(III)-Sulfaten zu finden wären. Die Vanadium(III)-Sulfate sind in den Arbeiten von Piccini[5]), Bültemann[6]), Stähler und Wirthwein[7]), J. Meyer und Markowicz[8]), Rosenheim und Mong[9]) und Hilzheimer[10]) ausführlich untersucht. Von den Doppelsulfaten wären zunächst die Alaune $MeV(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ mit K, Na, Rb, Cs, NH_4 und Tl zu erwähnen, welche Piccini dargestellt

---

[3]) Dagegen ist es G. A. Barbieri gelungen, die den Chromhalogenidoharnstoffen ähnliche, ziemlich stabile Verbindungen $V(CON_2H_4)_6 \cdot Br_3$ und $V(CON_2H_4)_6 \cdot J_3$ darzustellen. Rend. d. R. Acc. d. L. (5) 24, I, S. 436.

[4]) Locke u. Edwards: Am. chem. Journ. 20, S. 594; Stähler: Ber. 37, S. 4411.

[5]) Piccini: Z. anorg. Chem. 11, S. 106; 13, S. 441.

[6]) Bültemann: Z. Elektrochem. 10, S. 141.

[7]) Stähler u. Wirthwein: Ber. 38, S. 3978.

[8]) J. Meyer u. Markowicz: Z. anorg. Chem. 157, S. 211.

[9]) Rosenheim u. Mong: Z. anorg. Chem. 148, S. 25.

[10]) Hilzheimer: „Ueber die komplexen Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums." Dissertation, Berlin 1926.

hat und die natürlich sowohl mit den Cr(III)-Alaunen sowie mit den Fe(III)-Alaunen vergleichbar sind. Das Ammoniumvanadiumalaun existiert in zwei sich nur durch die Farbe unterscheidenden Modifikationen[11]), was auch beim Ammoniumeisenalaun der Fall ist; nach den Untersuchungen von J. Meyer und Markowicz[12]) beruht der Farbenunterschied nur darauf, daß eine Modifikation durch Spuren von $V(OH)_3$ verunreinigt ist.

Stähler und Wirthwein[13]) haben das einfache V(III)-Sulfat $V_2(SO_4)_3$ und daneben Doppelsulfate vom Typus $V_2(SO_4)_3 \cdot Me_2SO_4 \cdot 12\,H_2O$, wie auch die entsprechende Säure $V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 12\,H_2O$ dargestellt; J. Meyer und Markowicz[12]) Doppelsulfate der Konstitution $HV(SO_4)_2 \cdot n\,H_2O$; Rosenheim und Mong[14]) wasserfreie Vanadium(III)-Doppelsulfate, z. B. $Na[V(SO_4)_2]$. Nach den neuesten Untersuchungen von Hilzheimer sind diese identisch mit den Doppelsulfaten, welchen Stähler und Wirthwein die Formel $V_2(SO_4)_3 \cdot Me_2SO_4 \cdot 12\,H_2O$ beilegen. Man sieht, daß eine so reichhaltige Mannigfaltigkeit, wie bei den Sulfaten des dreiwertigen Chroms, bei den V(III)-Sulfaten nicht vorliegt, sondern daß hier offenbar mehr Aehnlichkeit mit den Eisen(III)-Sulfaten vorhanden ist.

Neben diesen Sulfaten und Doppelsulfaten, die teilweise schon zu verhältnismäßig stark komplexen Verbindungen gehören, bildet das dreiwertige Vanadium auch komplexe Verbindungen mit solchen Radikalen, deren Verbindungen mit Eisen (III) und mit Chrom (III) zu sehr stark komplexen Anionen führen.

Während z. B. die Eisen(III)-Cyanide das Anion $Fe(CN)_6^{---}$ enthalten, das außerordentlich stark komplex ist, und auch die Chrom(III)-Cyanide noch verhältnismäßig starke Komplexität besitzen, ist das von Locke und Edwards[15]) dargestellte Kaliumvanadium(III)-cyanid $K_3[V(CN)_6]$ sehr wenig beständig.

Auch die komplexen Rhodanide des V(III)[15])[16]): $K_3[V(CNS)_6] \cdot 4\,H_2O$; $(NH_4)_3[V(CNS)_6] \cdot 4\,H_2O$ und $Na_3[V(CNS)_6] \cdot 12\,H_2O$ sind den entsprechenden Fe(III)- und Cr(III)-Rhodaniden ganz analog gebaut, aber viel unbeständiger. In der wässerigen Lösung ist das Komplexion $V(CNS)_6^{---}$, wie es Cioci[16]) durch kryoskopische Untersuchungen nachgewiesen hat, zum großen Teil in die einfachen Ionen: V^{+++} und CNS^- zerfallen.

Sehr charakteristisch für die Ionen dreiwertiger Elemente sind nach Untersuchungen der letzten Jahrzehnte die sogenannten innerkomplexen Verbindungen. Zu diesen gehören u. a. die Verbindungen

---

[11]) Bültemann: Z. Elektrochem. 10, S. 141.
[12]) J. Meyer u. Markowicz: Z. anorg. Chem. 157, S. 211.
[13]) Stähler u. Wirthwein: Ber. 38, S. 3978.
[14]) Rosenheim u. Mong: Z. anorg. Chem. 148, S. 25.
[15]) Locke u. Edwards: Am. chem. Journ. 20, S. 594.
[16]) Cioci: Z. anorg. Chem. 19, S. 394.

mancher Metalle einerseits mit organischen Oxysäuren (z. B. mit Salicylsäure) oder Orthopolyphenolen, wie Brenzcatechin, Pyrogallol, — andererseits mit Dicarbonsäuren, z. B. mit Oxalsäure oder Malonsäure. Besonders die Untersuchung der Doppeloxalate spielt in der modernen anorganischen Chemie eine große Rolle. Es ist bekannt, daß Alfred Werner bei einer Verbindung der Reihe $R_3[Cr(C_2O_4)_3]$ zuerst eine optische Isomerie nachweisen konnte[1]) und sie als erste anorganische komplexe Säure in die beiden optischen Isomeren spalten konnte. Auch die Isomerie der anderen Reihen von Cr(III)-Oxalaten spielt eine große Rolle in den Wernerschen Untersuchungen.

Auch Eisen(III)-Doppeloxalate der Formel $R_3[Fe(C_2O_4)_3]$ sind schon lange bekannt und werden vielfach zu technischen, vornehmlich photochemischen Zwecken dargestellt. Die V(III)-Oxalate sind von Piccini und Brizzi[2]) dargestellt worden. Sie haben auch die Zusammensetzung $R_3[V(C_2O_4)_3]$, sind aber wesentlich leichter zersetzlich.

Verschiedene Fe(III)- und Cr(III)-Brenzcatechinate sind von Weinland und seinen Schülern[3]) dargestellt worden. Beim V(III) sind sie, außer der Dissertation von Hilzheimer[4]), noch nicht erforscht.

Die Salicylate des dreiwertigen Eisens sind mehrfach untersucht, vor allem durch Weinland[5]), beim Vanadium (III) finden sich über seine Verbindungen mit Salicylsäure nur vereinzelte Angaben in den Arbeiten von Hilzheimer[4]) und von Scagliarini und Airoldi[6]), nach welchen es noch nicht sicher ist, ob das innerkomplexe Salze sind.

Daß auch aliphatische Oxysäuren zur Innerkomplexbildung neigen können, hat Paira[7]) und später Weinland und Loebich[8]) gezeigt, indem sie innerkomplexe Eisen (III)-Glykolate untersuchten, worauf später noch ausführlich eingegangen werden wird. Hilzheimer[9]) hat sich vergeblich bemüht, Vanadium (III)-Glykolate zu erhalten.

Dagegen ist es gelungen, ein Vanadium(III)-Acetylacetonat darzustellen[10]).

---

[1]) A. Werner: Ber. 45, S. 3061.
[2]) Piccini u. Brizzi: Z. anorg. Chem. 19, S. 394.
[3]) Weinland u. Binder: Ber. 45, S. 148 und 1113; Weinland u. Walter: Z. anorg. Chem. 126, S. 141.
[4]) Hilzheimer: „Ueber die komplexen Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums." Dissertation, Berlin 1926.
[5]) Weinland u. Herz: Annalen d. Chem. 400, S. 219; Claaß: Arch. d. Pharmazie 253, S. 342; Weinland u. Zimmermann: Arch. d. Pharmazie 255, S. 204.
[6]) Scagliarini u. Airoldi: Gaz. chim. ital. 55, S. 44.
[7]) Paira: Ber. 47, S. 1773.
[8]) Weinland u. Loebich: Z. anorg. Chem. 151, S. 271.
[9]) Hilzheimer: Seite 23.
[10]) Morgan und Moss: J. chem. Soc. 103, S. 78.

Innerkomplexe Verbindungen bilden manche Metalle auch mit stickstoffhaltigen organischen Säuren, wie mit Glykokoll $NH_2CH_2 \cdot CO_2H$, Alanin $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, — aber auch mit Hydroxamsäuren. Solche Hydroxamsäureverbindungen sind beim Eisen (III) schon bekannt[11]), beim Vanadium (III) sind sie bisher nicht dargestellt gewesen.

Neben diesen komplexen und innerkomplexen Verbindungen sind für die dreiwertigen Metalle und vor allem für Fe (III) und Cr (III) besonders charakteristisch, wie es Weinland nachgewiesen hat, die sogenannten mehrkernigen, zum Teil hochpolymeren komplexen Salze, die diese Metalle mit einbasischen Carbonsäuren, wie Ameisensäure $H \cdot CO_2H$, Essigsäure $CH_3 \cdot CO_2H$, Propionsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, auch mit solchen der aromatischen Reihe (z. B. mit Benzoesäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$) bilden. Auf die außerordentlich umfangreiche Literatur über diese Verbindungen[12]) sei hier nur verwiesen.

G. A. Barbieri hat diese Erfahrungen auf das V(III) zu übertragen versucht und mehrkernige V(III)-Formiate beschrieben[13]). Bei der Nachprüfung der Angaben von Barbieri glaubt Hilzheimer[14]) zu wesentlich einfacheren Formeln zu kommen, die er durch Darstellung von Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums mit Essigsäure und Benzoesäure, die auch keine komplexe Struktur haben, zu stützen sucht.

Dieser Widerspruch erforderte eine Neuuntersuchung auch der Vanadium(III)-Formiate.

In der nachfolgenden Untersuchung wurde nun der Versuch gemacht, durch die Ausfüllung der oben angedeuteten Lücken möglichst zur Aufklärung der noch ungelösten Fragen, die sich aus dem Verhalten des dreiwertigen Vanadiums ergeben, beizutragen.

---

[11]) Weinland u. Baier: Ber. 53, S. 685.

[12]) z. B. Weinland u. Reihlen: Ber. 46, S. 3144; Werner: Ber. 41, S. 3447 usw.; eine Literaturzusammenstellung findet man in der Arbeit von Barbieri über V(III)-Formiate.

[13]) G. A. Barbieri: Rend. d. R. Acc. d. L. XXV, S. 723.

[14]) Hilzheimer: Seite 16.

Experimenteller Teil.

I. Ueber die innerkomplexen Salze des dreiwertigen Vanadiums.

Um den in der Einleitung angedeuteten Vergleich des dreiwertigen Vanadiums mit dreiwertigem Eisen und Chrom durchzuführen, ist die Darstellung und Untersuchung innerkomplexer Verbindungen besonders geeignet. Die Arbeiten der letzten Jahrzehnte haben gezeigt, daß die innerkomplexen Salze zahlreicher, vor allem dreiwertiger Metalle besonders charakteristische Eigenschaften haben. Sie sind unter gewissen Umständen sehr stabil und gestatten oft durch ihre charakteristische Farbe, ihre charakteristischen Reaktionen und andere Eigenschaften die Zusammenfassung der ihnen zugrunde liegenden Metalle zu analogen Gruppen. In dieser Beziehung sei, z. B. auf die innerkomplexen Verbindungen der zweiwertigen Metalle, wie Cu (II), Ni (II), Fe (II) mit gewissen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, z. B. mit Dimethylglyoxim $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot CH_3$ oder mit Dicyandiamidin $NH_2 \cdot CO \cdot (NH) \cdot C \cdot NH \cdot NH_2$, hingewiesen, welche in der analytischen Chemie Verwendung finden; oder auf die zahlreichen innerkomplexen Salze von Diphenolen, z. B. von Brenzcatechin, und von Oxysäuren, z. B. Salicylsäure, mit verschiedenen Metallen.

In der folgenden Untersuchung wurden zunächst die innerkomplexen Salze des Vanadiums (III) mit den Oxyverbindungen studiert.

A. Vanadium(III)-Brenzcatechinate.

Die Verbindungen von Fe (III) und Cr (III) mit Brenzcatechin zeichnen sich ebenso wie die des Aluminiums durch starke Komplexität aus. In der großen Reihe der Arbeiten, die Weinland mit seinen Schülern über innerkomplexe Salze des Brenzcatechins veröffentlicht hat, sind auch sie ausführlich beschrieben[1]). Es hat sich bei den Untersuchungen von Weinland ergeben, daß die dreiwertigen Elemente mit Brenzcatechin im allgemeinen Verbindungen von zwei Typen bilden können: die Dibrenzcatechinate $R[Me(C_6H_4O_2)_2]$ und die Tribrenzcatechinate $R_3[Me(C_6H_4O_2)_3]$. Beim Eisen (III) sind von beiden Typen verschiedene Vertreter beschrieben; beim Chrom (III) existieren sehr zahlreiche Tribenzcatechinate; Chrom(III)-Dibrenzcatechinate sind in freiem Zustande unbekannt, aber nach der Meinung von Weinland und Walter[2]) in wässeriger Lösung existenzfähig, denn es läßt sich aus den Lösungen der Chromtribrenzcatechinate

[1]) Weinland u. Binder: Ber. 45, S. 148 und 1113; Weinland u. Walter: Z. anorg. Chem. 126, S. 141.

[2]) Weinland u. Walter: Seite 144.

durch Aether genau ein Mol Brenzcatechin ausschütteln, wobei ein deutlicher Farbenumschlag eintritt.

Beim V(III) sind die Brenzcatechinate zuerst in der noch nicht veröffentlichten Dissertation von Hilzheimer[3]) untersucht, und zwar ist darin eine Reihe von Verbindungen beschrieben, die zu dem Typus der Dibrenzcatechinate zu zählen sind.

In Fortsetzung dieser noch nicht ganz einwandfreien Versuche sollten dieselben überprüft werden, wobei zu beachten war (was angesichts der leichten Oxydierbarkeit der Derivate des V(III) besonders wichtig ist) daß es wohlcharakterisierte Brenzcatechinate des vierwertigen Vanadiums gibt. Diese sind von Rosenheim und Mong[4]) dargestellt worden und haben die Zusammensetzung $R_2[VO(C_6H_4O_2)_2] + C_6H_6O_2$ oder $R_2[VO(C_6H_4O_2)_2] + 2\,C_6H_6O_2$; R kann dabei Kalium, Thallium, Ammonium, Pyridinium oder Guanidinium bedeuten. Um nicht irrtümlicherweise diese V(IV)-Brenzcatechinate zu erhalten, muß man bei der Darstellung der V(III)-Brenzcatechinate sehr sorgfältig darüber wachen, daß das dreiwertige Vanadium sich nicht zum vierwertigen oxydiert.

Bei der Darstellung folgender Verbindungen, wie auch bei den später zu beschreibenden Versuchen zur Darstellung anderer komplexen Salze des V(III) wurde als Ausgangsmaterial das Vanadiumtrichloridhexahydrat $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$[5]), als die am bequemsten zugängliche Verbindung des dreiwertigen Vanadiums benutzt.

---

[3]) Hilzheimer: l. c.

[4]) Rosenheim u. Mong: Z. anorg. Chem. 148, S. 25.

[5]) Bei der Darstellung von $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ geht man am besten von dem käuflichen weißgelben Ammoniummetavanadat $NH_4 \cdot VO_3$ aus; dieses wird zuerst durch vorsichtiges Rösten auf dem Finkenerturm, wobei die Masse nicht schmelzen darf, in das rotbraune Vanadiumpentoxyd V_2O_5 verwandelt. Um eventuell reduzierte Anteile wieder in den fünfwertigen Zustand überzuführen, befeuchtet man kurz vor dem Ende des Röstens ein paar mal mit konzentrierter Salpetersäure. Nachdem das V_2O_5 nicht mehr nach Ammoniak oder Stickoxyden riecht, läßt man es erkalten, übergießt es in einem geräumigen Kolben mit 20%iger Salzsäure (ca. 200 ccm auf 50 g V_2O_5), erhitzt zum Sieden und gibt sehr vorsichtig in kleinen Portionen feste Oxalsäure hinzu. Unter starkem Aufschäumen löst sich das durch die Oxalsäure reduzierte V_2O_5 mit blauer Farbe als vierwertiges V auf. Um dieses in den dreiwertigen Zustand überzuführen, wird es der elektrolytischen Reduktion unterworfen, wobei als Anode ein Kohlestab und als Kathode Quecksilber dient; die Stromstärke soll ca. 2,5 Amp. betragen; während der Elektrolyse wird in die Flüssigkeit ein schwacher HCl-Strom eingeleitet. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Farbe der Lösung grasgrün geworden, was auf vollkommene Reduktion zum dreiwertigen V hindeutet. Die Elektrolyse wird abgebrochen und, um das $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ aus der Lösung auszufällen, tagelang HCl-Gas bis zur vollkommenen Sättigung eingeleitet. Nach längerem Stehen im Eisschrank fällt dann das $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in großen grünen Kristallen aus. Es wird abgesaugt, gut abgepreßt und in einem gutschließenden Gefäß aufbewahrt. Aus dem Filtrat kann man durch weiteres Sättigen mit HCl-Gas und eventuelles Eindampfen noch etwas $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ gewinnen.

Wie schon gesagt, muß bei der Darstellung der V(III)-Brenzcatechinate jede Möglichkeit einer Oxydation ausgeschlossen sein. Besonders in feuchtem Zustande sind die Brenzcatechinate des V(III) gegen Sauerstoff sehr empfindlich; nach dem Absaugen und Trocknen sind sie viel weniger oxydabel, und auch an der Luft einigermaßen beständig.

Deshalb wird die Darstellung der V(III)-Brenzcatechinate in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Da auch das Absaugen der ausgefallenen Niederschläge unbedingt unter Luftabschluß durchgeführt werden muß, wird folgende Apparatur benutzt: Man nimmt einen Kolben von ca. 200 ccm Inhalt, der durch einen dreifach durchbohrten Kork verschlossen wird. In den Kork werden ein Gaseinleitungsrohr zum Einleiten von Stickstoff, ein Tropftrichter und ein kurzes dickes Glasrohr eingesetzt. Auf dem anderen Ende dieses dicken Rohres sitzt ein Stopfen, der genau in einen weiten und langen Vorstoß paßt. Der Vorstoß wird vor Beginn des Versuches mit einer Saugplatte versehen, in eine Saugflasche eingesetzt und vorläufig beiseite gestellt. Dann werden in den Kolben $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und Brenzcatechin eingefüllt, in etwas Wasser gelöst und die Luft aus dem Kolben durch Stickstoff verdrängt. Nun wird der Kolben erhitzt, bis das Wasser in ihm zu kochen beginnt. Dann läßt man aus dem Tropftrichter vorsichtig eine verdünnte Lösung eines Salzes der Base, deren Vanadium-(III)-Brenzcatechinat man darstellen will, in den Kolben hineinfließen. Zuerst fällt Vanadium(III)-hydroxyd aus, welches sich dann wieder auflöst und später ein kristallinischer Niederschlag von herrlicher hellgrüner Farbe. Nachdem sich dieser abgesetzt hat, läßt man abkühlen, setzt auf den Stopfen am oberen Ende des Ableitungsrohres den Vorstoß mit der Saugflasche auf, dreht die Saugpumpe an und kippt den ganzen Apparat um. Nachdem der Niederschlag sich auf der Saugplatte angesammelt hat und die Mutterlauge abgeflossen ist, nimmt man den Kolben mit dem Tropftrichter und den Glasröhren vom Vorstoß ab, wäscht das Brenzcatechinat einige Male mit Alkohol und Aether nach und trocknet schnell auf einem Tonteller. Man bekommt so ausgezeichnet kristallisierte Substanzen, die zuerst hellgrün sind, aber infolge oberflächlicher Oxydation höchstens nach einer Stunde schwarz werden. Die Analysenresultate werden aber dadurch nicht beeinträchtigt, denn die Oxydation erstreckt sich nur auf eine ganz dünne Oberflächenschicht. Die Dreiwertigkeit des Vanadiums in diesen Verbindungen geht aus ihrer Zusammensetzung unzweifelhaft hervor.

Nach dieser Methode wurde zuerst das

1. Ammoniumvanadium(III)-Brenzcatechinat

erhalten. Auf 1 Mol $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ werden ca. 4 Mol Brenzcatechin genommen; das Ammoniak wird direkt in wässeriger Lösung in großem Ueberschuß hinzugefügt. Das Salz kristallisiert in grünen

sechsseitigen Blättchen; an der Luft schwärzt es sich sehr schnell infolge Oxydation, was schon Hilzheimer beobachtet hat. Dagegen hat die Analyse[6]) bei wiederholten Darstellungen ganz andere Werte ergeben, als Hilzheimer angibt.

Aus denselben ergibt sich die Formel eines Tribenzcatechinates: $(NH_4)_3\,[V(C_6H_4O_2)_3]\cdot 2\,H_2O$.

Hilzheimer hat das Ammoniumvanadium(III)-Brenzcatechinat als ein Dibrenzcatechinat erhalten; seine Formel $(NH_4)\,[V(C_6H_4O_2)_2]\cdot 6\,H_2O$ läßt sich aber mit den oben angeführten Analysenwerten nicht in Einklang bringen:

Für die Formel $NH_4\,[V(C_6H_4O_2)_2]\cdot 6\,H_2O$

	berechnet:	gefunden:
V	12,98%	11,14%
C	36,64%	46,02%
NH_4	4,58%	10,80%

Dagegen sind die hier erhaltenen Werte den für die Formel eines Tribrenzcatechinates berechneten nahe:

Für die Formel $(NH_4)_3\,[V(C_6H_4O_2)_3]\cdot 2\,H_2O$

	berechnet:	gefunden:
V.	10,97%	11,14%; 10,03%
C	46,45%	46,02%; 46,87%
NH_4	11,61%	12,92%; 12,46%; 10,80%

Wie man sieht, bildet das V(III) mit NH_4 und Brenzcatechin zwei Salze: das eben beschriebene Tribrenzcatechinat und das Dibrenzcatechinat von Hilzheimer. Dagegen ließen sich Alkalivanadium(III)-brenzcatechinate in kristallisierter Form nicht isolieren; zwar bildet sich, wenn man die wässerige Lösung von $VCl_3\cdot 6\,H_2O$ und Brenzcatechin mit NaOH oder KOH versetzt, in der Lösung unzweifelhaft ein komplexes Salz, was sich in der tiefgrünen Farbe deutlich zeigt und auch dadurch bewiesen wird, daß trotz stark alkalischer Reaktion kein Vanadiumhydroxyd ausfällt; aber auch beim starken Eindampfen bleibt die Flüssigkeit sirupös und es fällt kein Niederschlag aus. Auch wenn man das Alkalihydroxyd durch Alkalicarbonat ersetzt, bleibt das Resultat negativ[7]).

Es lassen sich aber die V(III)-brenzcatechinate mit stickstoffhaltigen organischen Basen gewinnen, teils direkt, teils durch dop-

---

[6]) V wurde durch einfaches Verglühen, C durch Verbrennung, NH_4 durch Destillation mit Natronlauge und Titration mit H_2SO_4 bestimmt. Da das Salz sehr leicht Ammoniak abgibt, was schon der Geruch zeigt, muß man, um nicht zu kleine Ammoniakwerte zu bekommen, sofort nach dem Trocknen die Einwagen für die NH_4-Bestimmung machen und mit etwas Salzsäure übergießen.

[7]) Hilzheimer ist es aber gelungen, bei Anwendung von K_2CO_3 ein Dibrenzcatechinat $K\,[V(C_6H_4O_2)_2]\cdot 6\,H_2O$ zu erhalten.

pelte Umsetzung mit der Lösung des in festem Zustande nicht isolierbaren Na-V(III)-brenzcatechinates.

2. Guanidiniumvanadium(III)-brenzcatechinat.

Dieses Salz wird durch direkte Umsetzung von $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit Brenzcatechin und Guanidiniumcarbonat gewonnen. Auf 1 Mol $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ nimmt man 3 Mol Brenzcatechin und einen großen Ueberschuß (ca. 10 Mol) Guanidiniumcarbonat. Das Guanidiniumvanadium(III)-brenzcatechinat kristallisiert genau ebenso wie das Ammoniumsalz in grünen sechsseitigen Blättern und schwärzt sich auch an der Luft, aber etwas langsamer. Die Analysen[8]) von mehreren Darstellungen ergaben Werte, aus welchen unzweifelhaft folgt, daß auch das Guanidiniumsalz ein T r i brenzcatechinat ist, nämlich es hat die Formel

$$(CN_3H_6)_3\,[V(C_6H_4O_2)_3] \cdot 4\,H_2O$$

	berechnet:	gefunden:
V	8,13%	9,01; 8,49; 8,28; 8,27%
C	40,19%	39,64; 39,99; 39,74%
N	20,09%	19,60; 19,56%

Obwohl Hilzheimer auch das Guanidiniumsalz als ein D i brenzcatechinat erhalten hat, fiel es immer in der Form eines T r i brenzcatechinates aus. Dagegen scheint das Pyridiniumvanadium(III)brenzcatechinat, in Uebereinstimmung mit dem Befund von Hilzheimer, nur in der Form einer Dibrenzcatechinatoverbindung zu existieren.

3. Pyridiniumvanadium(III)-brenzcatechinat.

Dieses Salz wird durch doppelte Umsetzung von Pyridiniumchlorid mit einer Lösung von Na-V(III)-brenzcatechinat dargestellt. Diese Lösung wird bereitet, indem man 2 g $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und 2,5 g Brenzcatechin in Wasser auflöst, genau soviel NaOH (ca. 1 g) hinzugibt, als zur Auflösung des zuerst ausgefallenen $V(OH)_3$ nötig ist, und erst dann Pyridiniumchlorid (6 g) hinzufügt. Es darf in der Lösung kein überschüssiges Alkali sein, denn dieses macht aus $C_5H_5N \cdot HCl$ Pyridin frei, welches leicht vom ausfallenden komplexen Salz mitgerissen wird und dieses verunreinigen kann. Es wurden zwei Präparate dargestellt, von denen das erste anscheinend noch nicht ganz rein und auch etwas feucht war, so daß die Analyse nur ungefähr richtige Resultate gab.

Daraus berechnete sich die Formel

$$C_5H_5N \cdot H\,[V(C_6H_4O_2)_2] \cdot 15\,H_2O$$

	berechnet:	gefunden:
V	8,21%	7,31%
C	33,10%	34,44%
N	2,35%	2,43%

[8]) V durch Verglühen, C und N durch Verbrennung.

Das zweite Präparat ist trockener und reiner; es hat die Formel

$$C_5H_5N \cdot H\,[V(C_6H_4O_2)_2] \cdot 3{,}5\,H_2O.$$

	berechnet:	gefunden:
V	12,44%	11,81%
C	49,75%	50,20%
N	3,41%	3,54%

Trotz seiner abweichenden Konstitution gleicht das Pyridiniumvanadium(III)-brenzcatechinat vollkommen dem Ammonium- und dem Guanidiniumsalz in seinem Aussehen. Es kristallisiert in denselben grünen sechsseitigen Blättern, die an der Luft schnell schwarz werden.

Es wurde noch durch Umsetzung einer Lösung von Na-V(III)-brenzcatechinat mit Dicyandiamidinsulfat das Dicyandiamidinvanadium(III)-brenzcatechinat dargestellt. Es ist im Aussehen, Kristallform und Verhalten den oben beschriebenen Salzen vollkommen analog. Nach einer vorläufigen Analyse hat es wahrscheinlich die Konstitution eines Tribrenzcatechinates, nämlich:

$$(C_2N_4OH_6 \cdot H)_3\,[V(C_6H_4O_2)_3] \cdot 2\,H_2O.$$

	berechnet:	gefunden:
V	7,12%	7,53%
C	40,00%	40,70%
N	23,33%	21,43%

B. Vanadium(III)-Salicylate.

Aus der Beschreibung der V(III)-brenzcatechinate sieht man, daß diese komplexen Salze, ganz wie die Fe(III)-brenzcatechinate in zwei Typen, die die Struktur $R\,[V(C_6H_4O_2)_2]$ und $R_3\,[V(C_6H_4O_2)_3]$ haben, existieren und sich dadurch deutlich von den Cr(III)-brenzcatechinaten unterscheiden, die sämtlich zum Typus der Tribrenzcatechinate $R_3\,[Cr(C_6H_4O_2)_3]$ gehören. Dieser Befund legte den Gedanken nahe, Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums mit der Salicylsäure zu untersuchen. Die Salicylsäure $C_6H_4(OH) \cdot COOH$ unterscheidet sich in ihrem Bau vom Brenzcatechin $C_6H_4(OH)_2$ nur durch Ersatz einer Hydroxylgruppe durch eine Carboxylgruppe und ist auch ein guter Komplexbildner, verhält sich aber, was für die hier angeschnittene Frage der größeren Aehnlichkeit des V(III) mit dem Fe (III) oder dem Cr (III) besonders interessant ist, dem dreiwertigen Eisen und dem dreiwertigen Chrom gegenüber ganz verschieden: während das Fe (III) mit der Salicylsäure eine ganze Reihe von beständigen innerkomplexen Verbindungen liefert[1]), reagiert das Cr(III)-Ion mit der Salicylsäure überhaupt nicht.

[1]) Weinland u. Herz: Annalen 400, S. 219; Claaß: Arch. d. Pharmazie 253, S. 342; Weinland u. Zimmermann: Arch. d. Pharmazie 255, S. 204.

Ueber V(III)-salicylate gab es bisher in der Literatur nur spärliche Angaben. Scagliarini und Airoldi[2]) haben aus Ammoniumsalicylat und Vanadium(III)-sulfat eine gelbgrüne Substanz erhalten, die sie als eine der Disalicylatoeisen(III)-säure $H[Fe(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2]$ analoge Disalicylatovanadium(III)-säure $H[V(CO_2 \cdot H_6H_4 \cdot O)_2] \cdot 3\,H_2O$ auffassen. Dieselbe Zusammensetzung hat eine Verbindung, welche in der schon zitierten Arbeit von Hilzheimer[3]) beschrieben ist und beim Versuch, aus der wässerigen Lösung von Salicylsäure und $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ durch Umsetzung mit Pyridin ein Pyridiniumvanadium (III)-salicylat zu erhalten, ausgefallen war. Hilzheimer schreibt ihr die Formel eines basischen V(III)-salicylates zu: $(OH) \cdot V \cdot (CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2 \cdot 2\,H_2O$. Außerdem glaubt Hilzheimer ein Ammoniumbariumvanadium(III)-salicylat der Formel $NH_4\,Ba\,[V(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3] \cdot 6\,H_2O$ erhalten zu haben. Weder Scagliarini und Airoldi, noch Hilzheimer konnten bei der Einwirkung von Alkalisalicylaten auf dreiwertiges Vanadium kristallisierte Produkte erhalten, obwohl sich in der Lösung dabei zweifellos stark komplexe Verbindungen bildeten. Denn die Flüssigkeit nahm eine dunkelgrüne Farbe an, die sich selbst bei sehr langem Stehen an der Luft nicht änderte — (ein Beweis für die Beständigkeit des Komplexes), — und durch Zugabe von Ammoniak wurde kein Vanadiumhydroxyd ausgefällt. Anscheinend sind die komplexen Alkalivanadium(III)-salicylate sehr löslich und kristallisieren deshalb nicht aus. Die Lösung des NH_4-V(III)-salicylates läßt sich aber dazu benutzen, um daraus durch doppelte Umsetzung mit Chloriden der Erdalkalimetalle das Barium-, Strontium-, und Calciumvanadium(III)-salicyat darzustellen.

1. Bariumvanadium(III)-salicylat.

Wenn man nach den Angaben von Hilzheimer 1 Mol $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und 3 Mol Salicylsäure in Wasser auflöst, einen starken Ueberschuß einer wässerigen Ammoniaklösung hinzufügt, zum Kochen erhitzt und zur dunkelgrünen Lösung, die das V(III) schon in komplexer Form enthält, in der Hitze eine Lösung von $BaCl_2$ zufließen läßt, so fällt allmählich ein gut kristallisierter Niederschlag von bräunlich-grüner Farbe aus. Die Analyse[4]) zeigte, daß das molare Verhältnis V : Ba : Salicylsäure ungefähr gleich 1 : 1 : 2 ist, während NH_4 nur in einer sehr kleinen Menge (ca. 1%), also offenbar als Verunreinigung vorhanden ist. Da einerseits die Salicylsäure in komplexen Salzen zwei Koordinationsstellen ausfüllt, indem die kationischen Glieder des Komplexes an die Hydroxylgruppe und die Carboxyl-

[2]) Scagliarini u. Airoldi: Gazz. chim. italiana 55, S. 44.
[3]) Hilzheimer: Seite 24.
[4]) Ba wurde als $BaSO_4$ bestimmt; V durch Glühen und Schmelzen der Substanz im Platintiegel, Auflösen der Schmelze in konzentrierter H_2SO_4, Reduktion mit schwefliger Säure und Titration mit $KMnO_4$; C und NH_4 wie gewöhnlich.

gruppe gekettet sind, und andererseits das Barium zweiwertig ist, so bleiben von den vier Valenzen, die die zwei Moleküle Salicylsäure besitzen, für das Vanadium nur zwei übrig. Da aus der grünen Farbe und dem ganzen Verhalten des Salzes folgt, daß das V in dreiwertiger Form vorliegen muß, bleibt nur die Annahme übrig, daß die dritte V-Valenz durch eine OH-Gruppe abgesättigt ist, und also ein komplexes Ba-V(III)-hydroxosalicylat vorliegt. Die Analysenresultate stimmen am besten für die Formel: $Ba[(OH) \cdot V(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2] \cdot 4\,H_2O$.

Für diese Formel berechnen sich folgende Prozentzahlen:

	berechnet:	gefunden:
V	9,30%	9,41; 9,79%
Ba	24,92%	26,16; 24,90%
C	30,62%	29,32; 30,16%

Ob das von Hilzheimer unter denselben Versuchsbedingungen dargestellte Salz wirklich ein NH_4-Ba-Doppelsalz war, ist sehr fraglich, denn die in solch einem Doppelsalz enthaltene NH_4-Menge — 2,49% — ist so gering, daß ihr Vorhandensein auch sehr wohl durch Adsorption von Ammoniak durch den ausfallenden Niederschlag erklärt werden kann.

Die aufgestellte Formel des Ba-V(III)-Salicylates bekommt eine große Wahrscheinlichkeit durch die Darstellung analog konstituierter Salze mit den beiden anderen Erdalkalimetallen.

2. Strontiumvanadium(III)-salicylat.

Dieses Salz wird ganz analog dem Bariumsalz dargestellt, durch Einwirkung von überschüssigem $SrCl_2$ in wässeriger Lösung auf eine ammoniakalische Lösung von 1 Mol $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und 3 Mol Salicylsäure. Es bildet ebenfalls schöne hellgrüne Kristalle. Bei der Analyse[5]) zeigte sich wieder, daß Ammoniak nur in minimalen Spuren vorhanden ist. Aus den Analysenresultaten muß man, von denselben Erwägungen wie beim Ba-Salz geleitet, auch die Formel eines Hydroxodisalicylates aufstellen, nämlich:

$$Sr[(OH) \cdot V \cdot (CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2] \cdot 6\,H_2O.$$

	berechnet:	gefunden:
V	9,52%	10,32; 10,22%
C	31,34%	30,60; 31,08%
Sr	16,42%	16,33; 16,84%

3. Calciumvanadium(III)-salicylat.

Das Ca-V(III)-salicylat entsteht genau wie das Barium- und das Strontiumvanadium(III)-salicylat durch Zugabe von überschüssigem

[5]) Sr wurde als $SrSO_4$ bestimmt; andere Bestimmungen wie beim Bariumsalz.

$CaCl_2$ (in Wasser gelöst) zu einer heißen ammoniakalischen Lösung von 1 Mol $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und 3 Mol Salicylsäure. Das Salz kristallisiert gleichfalls in wohlausgebildeten hellgrünen Kristallen; seine Analyse[6]) ergab eine Formel, die derjenigen des Bariumsalzes ganz analog ist: $Ca\,[(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2 \cdot V(OH)] \cdot 4\,H_2O$.

	berechnet:	gefunden:
V	11,26%	11,17%
C	37,08%	37,60%
Ca	9,05%	8,75; 7,91%

Wie schon erwähnt wurde, lassen sich die Alkalivanadium(III)-salicylate nicht isolieren. Die mit Ammoniak versetzte Lösung von $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und Salicylsäure bleibt auch beim Eindampfen klar, aus der Lösung von Kaliumsalicylat und $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ fällt schließlich nur $V(OH)_3$ aus. Auch Salze mit Schwermetallen, wie ein negativer Versuch mit Zink zeigte, ließen sich nicht darstellen, ebensowenig mit organischen Basen. Mit Guanidiniumchlorid entsteht kein Niederschlag; Benzidin, das ja sonst in seinen Salzen große Aehnlichkeit mit Barium zeigt, reagiert auch nicht: aus der mit Benzidinchlorid versetzten Lösung von Ammoniumvanadium(III)-salicylat fällt nur freies Benzidin aus. Bei der Umsetzung mit Aniliniumchlorid und Pyridiniumchlorid bilden sich anscheinend zuerst komplexe Salze, die aber sehr leicht zersetzlich sind, so daß man schließlich nur die Zerfallsprodukte fassen kann. Aus der mit $C_6H_5 \cdot NH_3 \cdot HCl$ versetzten ammoniakalischen Lösung von $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und Salicylsäure fiel ein hellgrüner Niederschlag aus, der nur Spuren von Stickstoff enthielt und vermutlich ein Vanadium(III)-trisalicylat $V\,(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)_3$ ist.

	berechnet:	gefunden:
V	11,04%	12,01%
C	54,55%	54,23%

Aus diesen Analysenwerten läßt sich aber noch kein endgültiger Schluß ziehen.

Bei der Umsetzung mit $C_5H_5 \cdot N \cdot HCl$ erhält man nur Zersetzungsprodukte, die wohl dreiwertiges (Farbe!) Vanadium, Salicylsäure und viel anhaftendes Pyridin enthalten, aber in ganz willkürlichen Verhältnissen — offenbar Gemische von wechselnder Zusammensetzung. Ein einheitliches pyridinfreies Produkt, wie es Hilzheimer in der Form von $OH \cdot V \cdot (CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$ erhalten haben will, fiel kein einziges Mal aus; auch wenn man den Niederschlag mit Aceton auswäscht, um anhaftendes Pyridin zu entfernen, bekommt man nur ein unreines stickstoffhaltiges Produkt.

---

[6]) Ca wurde als Oxalat gefällt und als Oxyl gewogen, V und C wie gewöhnlich (V durch Titration mit $KMnO_4$, C durch Verbrennung).

Es sei hervorgehoben, daß nach einem vor kurzem veröffentlichten Patent der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.[7]) aus V(III)-hydroxyd und Alkalisalicylaten V(III)-salicylate entstehen. Falls dieselben keine Gemische sind, sondern wirkliche chemische Verbindungen, was aus dem Patent keineswegs klar hervorgeht, so haben sie doch mit den oben beschriebenen Vanadium(III)-salicylaten nichts zu tun.

Aus den Analysen der Erdalkalivanadium(III)-salicylate folgt zwangsläufig, wie oben erläutert wurde, daß diese die Formel $Me\,[(OH) \cdot V \cdot (CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2] \cdot n\,H_2O$ haben, und daß die Vanadium (III)-disalicylatosäure eine zweibasische Hydroxosäure ist. Ihre Salze repräsentieren also einen Verbindungstypus, welcher weder mit den Eisen(III)-disalicylaten, noch mit den Eisen(III)-trisalicylaten vergleichbar ist. Sicher ist es aber, daß das Vanadium(III), in völligem Gegensatz zum Chrom (III), mit der Salicylsäure innerkomplexe Verbindungen bildet, die ebensogut definiert und beständig sind, wie die oben beschriebenen Vanadium(III)-brenzcatechinate.

C. Vanadium(III)-glykolat.

Die Glykollsäure ist die der Salicylsäure in der aliphatischen Reihe entsprechende einfachste Oxysäure. Es ist schon lange bekannt, daß auch sie imstande ist, mit Metallen innerkomplexe Salze zu bilden, seitdem Paira[1]) die Eisen(III)-diglykolatosäure $H\,[Fe\,(CHOH) \cdot CO_2)_2]$ und ihr Kalium- und Natriumsalz dargestellt hat. Eine Dissertation von G. Spanner[2]), auf die noch ausführlich eingegangen werden wird, beschreibt komplexe Glykolate verschiedener Metalle. Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums mit Glykolsäure sind bisher nicht isoliert worden. Hilzheimer[3]) hat mehrere Versuche, wie Umsetzung von $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit saurem NH_4-Glykolat, elektrolytische Reduktion einer Lösung von V_2O_5 in Glykolsäure usw. angestellt, um ein Glykolat von V(III) zu gewinnen, was ihm aber nicht gelang. Die Reaktionslösungen färbten sich allerdings bei diesen Versuchen intensiv dunkelgrün, was auf Bildung einer komplexen Verbindung hinwies. Es wurde nunmehr versucht, einen Weg zur Isolierung dieser Verbindung ausfindig zu machen. Zuerst wurde der Versuch von Hilzheimer, 1 Mol $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit 3 Mol NH_3 und 6 Mol $CH_2OH \cdot COOH$ zur Reaktion zu bringen, wiederholt. In der Lösung bildete sich offenbar ein Vanadium(III)-glykolat, worauf die für die komplexen Salze des V(III) charakteristische dunkelgrüne Farbe hinwies, aber beim Eindampfen erhielt man nur einen Syrup,

---

[7]) DRP. 489 573 Kl. 12 q.
[1]) Paira: Ber. 47, S. 1773.
[2]) G. O. Spanner: „Ueber Glykolate zwei- und dreiwertiger Metalle." Dissertation, Berlin 1923, Manuskript.
[3]) Hilzheimer: Seite 23.

aus dem schließlich durch Spuren von V schwach gefärbte Glykolsäure ausfiel.

Wenn man die auch die grüne Farbe der V(III)-Komplexe zeigende Lösung von mit KOH neutralisierter Glykolsäure und von $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ eindampft, so scheidet sich in der Hauptsache nur KCl aus.

Will man das Vanadium(III)-glykolat, ganz analog dem Eisen-(III)-diglykolat (siehe weiter unten) gewinnen, durch Eintragen von frisch gefälltem $V(OH)_3$ in Glykolsäurelösung und Kochen mit Wasserdampf, so löst sich das $V(OH)_3$, im Gegensatz zum $Fe(OH)_3$, sofort auf und es bildet sich zunächst kein Niederschlag; nur bei sehr starkem Eindampfen fällt eine grüne Substanz, offenbar Vanadium-(III)-glykolat, in geringen Mengen aus. Dieses stellt man aber viel besser dar, indem man einfach 1 Mol frisch gefälltes $V(OH)_3$ zu einer wässerigen Lösung von 3 Mol Glykolsäure hinzufügt. Nach starkem Eindampfen fällt das Vanadium(III)-glykolat in dunkelgrünen prismatischen Kristallen aus. Bei der Aanalyse (V durch Verglühen, C durch Verbrennung) bekam man Werte, die der Formel:

$$V(CH_2OH \cdot CO_2)_3 \cdot 4\,H_2O$$

entsprechen.

	berechnet:	gefunden:
V	14,78%	14,10%
C	20,87%	20,79; 21,10%

Da, wie schon erwähnt wurde, die Glykolsäure, gleich der Salicylsäure, innerkomplexe Verbindungen bilden kann, bei denen das Kation an die Carboxylgruppe u n d an die Hydroxylgruppe gebunden ist, so könnte man dieses V(III)-glykolat als eine innerkomplexe Säure der Konstitution $H_3[V(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_3]$ auffassen. In diesem Falle müßten sich Salze solch einer Säure darstellen lassen, in deren Beständigkeit sich die komplexe Art der Bindung des Vanadiums dokumentieren würde. Aber alle Versuche, solche Salze zu gewinnen — Neutralisation freier Säure mit Alkali, Einwirkung von Alkaliglykolat auf $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ — schlugen fehl; statt der erwarteten komplexen Verbindungen kristallisiert entweder das verwendete Alkaliglykolat oder das aus dem Alkali und dem $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ entstandene Alkalichlorid aus. Man muß also dem Vanadium (III)-glykolat die Struktur eines n i c h t komplexen, einfachen Salzes: $V(CO_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_3 \cdot 4\,H_2O$ beilegen.

Im Gedankengang der vorliegenden Untersuchung, der den Vergleich von V(III) mit Fe (III) verfolgt, war diese Tatsache von besonderem Interesse, da die Glykolsäure dem Fe (III) gegenüber in hervorragendem Maße zur Bildung innerkomplexen Salze zu neigen scheint.

Schon vor längerer Zeit hat A. Paira[4]) die Eisen(III)-diglykolatosäure $H[Fe(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2]$ und ihre gut kristallisierenden Salze mit Kalium und Natrium: $K[Fe(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2] \cdot H_2O$ und $Na[Fe(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2] \cdot 1{,}5\,H_2O$ beschrieben, die sehr beständig sind und deren starke Komplexität schon aus der grünen Farbe, die ganz derjenigen der sehr stark komplexen Eisen(III)-oxalate entspricht, hervorgeht. Später will Spanner[5]) in einer nur als Manuskript vorliegenden Dissertation neben diesen verschiedene andere, teilweise kationisch, teilweise anionisch fungierende Eisen(III)-glykolsäureverbindungen erhalten haben. In den letzten Jahren wurden in der Literatur noch einige andere Fe (III)-glykolsäureverbindungen beschrieben[6]), nämlich zwei Pyridiniumsalze der Struktur $C_5H_5NH[Fe(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2]$ und $(C_5H_5NH) \cdot H_2[Fe(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_3]$ und außerdem eine Verbindung von Eisen(III)-diglykolat mit Ueberchlorsäure.

Angesichts dieser Tatsachen und des abweichenden Verhaltens des V(III) der Glykolsäure gegenüber wurden die Versuche von Spanner über Eisen(III)-glykolate überprüft und durch einige neue Experimente ergänzt.

D. Einige Versuche über Eisen(III)-glykolate.

Bei seiner Untersuchung der Metallglykolate glaubte Spanner bei diesen ganz allgemein eine weitgehende Analogie mit entsprechenden Salicylaten festgestellt zu haben, und bemüht sich deshalb auch bei den Fe(III)-glykolaten nachzuweisen, daß diese den Fe(III)-salicylaten sehr ähnlich sind. Nun hat Weinland[1]) in seinen Arbeiten über Fe(III)-salicylate neben Verbindungen von Eisen (III) und Salicylsäure, die als Säure auftreten und eine innerkomplexe Struktur haben, wie die Fe(III)-disalicylatosäure $H[Fe(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2]$ und die Fe(III)-trisalicylatosäure $H_3[Fe(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3]$) auch solche gefunden, in denen er kationische Fe(III)-salicylsäurekomplexe annimmt, und die die Salicylsäure nicht innerkomplex gebunden enthalten, — sondern, wie bei den bekannten Fe(III)-acetatokomplexen[2]) als eine einbasische Säure, — d. h. die Hydroxylgruppe beteiligt sich an der Bindung von anderen Gliedern des Komplexes nicht. Als Beispiel sei angeführt die Hexasalicylatotriferribase: $[Fe_3(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)_6] \cdot (OH)_3$.

Von dieser Voraussetzung ausgehend, will Spanner drei verschiedene innerkomplexe Fe(III)-glykolatosäuren, teilweise als freie Säuren, teilweise in Form von Salzen isoliert haben, nämlich:

---

[4]) Paira: Ber. 47, S. 1773.

[5]) Spanner: „Ueber Glykolate zwei- und dreiwertiger Metalle." Dissertation, Berlin 1923.

[6]) Weinland u. Loebich: Z. anorg. Chem. 151, S. 271.

[1]) Weinland u. Herz: Annalen 400, S. 219; vgl. auch Chem. Zentrbl. 1913 II, S. 1901.

[2]) Vgl. z. B. Weinland u. Gußmann: Ber. 42, S. 3881.

$$H\,[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2]$$
$$H_3\,[Fe_3\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_6]$$
$$H_3\,[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_3]$$

und ebenso Derivate von drei kationischen Komplexen:

$$[Fe_3\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_6]\,OH)_3$$
$$[Fe_3\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot OH_6\,(OH)]\,(OH)_2$$
$$[Fe_3\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_6\,(OH)_2]\,(OH)$$

in welchen nur die Carboxylgruppe der Glykolsäure an der Bindung des Eisens beteiligt ist. Es soll auch eine Reihe von Verbindungen existieren, die sich durch Vereinigung von anionischen mit kationischen Komplexen bilden, und die Mannigfaltigkeit der Eisen(III)-glykolate noch mehr erhöhen.

Bei der Nachprüfung und Neuuntersuchung der Beziehungen zwischen Glykolsäure und Eisen (III) konnten diese Behauptungen nicht aufrecht erhalten werden, sondern die Verhältnisse gestalteten sich wesentlich einfacher.

1. Eisen(III)-diglykolatosäure und ihre Salze.

a. Die Eisen(III)-diglykolatosäure.

Sättigt man eine konzentrierte wässerige siedende Lösung von Glykolsäure unter Einleiten von Wasserdampf mit frisch gefälltem $Fe\,(OH)_3$, so scheidet sich bei mehrstündigem Kochen ein Niederschlag von gelbgrünen Kristallen ab; unter dem Mikroskop sieht man, daß es würfelförmige Prismen sind. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, zersetzt sich beim Zusatz von Alkali oder Alkalicarbonat unter Abscheidung von Fe(III)-hydroxyd und erwies sich bei der Analyse als das schon von Paira und von Spanner untersuchte Eisen-(III)-diglykolat. Zum Nachweis der Identität wurde nur eine Kontrollanalyse von einem anscheinend nicht ganz trockenen Präparat ausgeführt, die die Formel $H\,[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2]$ bestätigte.

	berechnet:	gefunden:
Fe	27,13%	25,89%
C	23,44%	23,12%

Infolge der leichten hydrolytischen Zersetzlichkeit der Ferridiglykolatosäure kann man ihre Alkalisalze niemals durch direkte Neutralisation in reinem Zustande erhalten, da schon vor deren Abscheidung sich durch teilweise Hydrolyse Eisen(III)-hydroxyd bildet. Dagegen ist es möglich, beim vorsichtigen Arbeiten auf direktem Wege das Guanidiniumsalz darzustellen.

b. Das Guanidiniumsalz der Eisen(III)-diglykolatosäure.

Wenn man zur wässerigen Suspension von Fe(III)-diglykolatosäure v o r s i c h t i g Guanidiniumcarbonatlösung zufließen läßt, so tritt nur in sehr kleinem Maße eine Hydrolyse ein, und es bildet sich

allmählich ein grüner Niederschlag, dessen vorläufige Analyse zeigt, daß es teilweise zersetztes Guanidiniumeisen(III)-diglykolat ist.

In reinem Zustande läßt sich dieses Salz darstellen, wenn man statt Guanidiniumcarbonat Guanidiniumacetat anwendet. Man läßt eine Lösung von $CN_3H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ zur in Wasser suspendierten Ferridiglykolatosäure zufließen und erhitzt gelinde; die flüchtige Essigsäure wird beim Erhitzen allmählich ausgetrieben. Nachdem der Essigsäuregeruch verschwunden ist, läßt man abkühlen, filtriert von eventuell ausfallenden Zersetzungsprodukten ab und läßt die Flüssigkeit, die inzwischen einen dunkelbraunroten Farbton angenommen hat, über Nacht stehen. Der dann in grünen Nadeln auskristallisierte Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und der Analyse unterworfen, wobei sich die Formel: $CN_3H_5 \cdot H\,[Fe\,CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2] \cdot 3\,H_2O$ ergab.

	berechnet:	gefunden:
Fe	17,61%	18,29%
C	18,87%	19,20%
N	13,21%	12,34%

Durch die direkte Darstellung dieses Salzes aus dem Eisen(III)-diglykolat ist ein unzweideutiger Beweis dafür geliefert, daß dieses eine Säure ist.

Da die anderen Salze der Ferridiglykolatosäure sich auf direktem Wege nicht darstellen lassen, gewinnt man sie am zweckmäßigsten in der Weise, daß man nach den Angaben von Spanner eine wässerige Lösung von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit einer Lösung des betreffenden Glykolates[3]) im Ueberschuß (3—4 Mol auf 1 Mol $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$) versetzt und die tiefbraune Flüssigkeit auf dem Wasserbade konzentriert, bis das Salz auszukristallisieren beginnt; dieses wird dann abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen.

Die Salze der Eisen(III)-diglykolatosäure kristallisieren sämtlich in ausgezeichnet ausgebildeten hellgrünen Nadeln und sind sehr beständig. Beim Erwärmen mit Wasser gehen sie langsam in Lösung mit braunroter Farbe und fallen beim Erkalten wieder in hellgrünen Nadeln aus. Beim Kochen werden diese Lösungen hydrolytisch zersetzt. Auf diese Art wurden zuerst die schon von Spanner beschriebenen Alkalieisen(III)-diglykolate neu dargestellt, und zwar im einzelnen:

---

[3]) Die Lösungen der Salze der Glykolsäure mit Metallen stellt man in der Weise dar, daß man zur wässerigen Glykolsäurelösung in der Wärme das Carbonat des betreffenden Metalles solange hinzufügt, bis sich kein CO_2 mehr entwickelt. Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen kann man ohne weiteres zur Ferrichloridlösung hinzufügen; nur wenn das betreffende Carbonat schwerlöslich war, muß die Glykolatlösung filtriert werden.

c. Natriumeisen(III)-diglykolat.

Die Analyse[4]) des gut kristallisierten Salzes ergab die Formel: $Na\,[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2] \cdot 4\,H_2O$.

	berechnet:	gefunden:
Na	7,50%	7,72%
Fe	18,14%	18,73%
C	15,59%	15,06%

d. Lithiumeisen(III)-diglykolat.

Bei der Darstellung ist darauf zu achten, daß das zu verwendende Lithiumglykolat vom schwerlöslichen Li_2CO_3 frei ist. Die Analysenwerte[5]) entsprechen der Formel $Li\,[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2] \cdot 1{,}5\,H_2O$.

	berechnet:	gefunden:
Li	2,98%	2,59; 2,82%
Fe	23,45%	23,22%
C	20,16%	20,48; 20,88; 20,24%

e. Kaliumeisen(III)-diglykolat.

Dieses Salz wurde nach der Darstellung, da es leicht KCl mitreißt, zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert. Im Gegensatz zu der Behauptung von Spanner, daß das K-Fe(III)-diglykolat nur als saures Salz $KH_2\,[Fe_3\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_6]$ existiert, ist es als normales, dem Na- und dem Li-Salz völlig analoges Salz $K\,[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2] \cdot H_2O$ ausgefallen, wie die Analyse[6]) beweist:

	berechnet:	gefunden:
K	15,33%	15,71%
Fe	21,46%	21,28%
C	18,39%	17,51%

f. Saures Ammoniumeisen(III)-diglykolat.

Im Gegensatz zu allen anderen Salzen der Ferridiglykolatosäure ist das Ammoniumsalz, trotz genau derselben Darstellungsmethode, ein s a u r e s Salz, wie es auch Spanner gefunden hat und wie die Analysenzahlen[7]), aus welchen die Formel:

$$(NH_4) \cdot H_2\,[Fe(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2]_3 \cdot 7\,H_2O$$

resultiert, beweisen:

---

[4]) Fe wurde bestimmt durch Fällen mit Ammoniak als $Fe(OH)_3$, Verglühen und Wägen als Fe_2O_3, das Na im Filtrat davon durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Wägen als Na_2SO_4, C durch Verbrennung.

[5]) Genau wie bei der Analyse des Natriumsalzes, wurde das Fe als Fe_2O_3, Lithium als Li_2SO_4 und C durch Verbrennung bestimmt.

[6]) Die Analyse wurde ganz entsprechend den Analysen der beiden vorhergehenden Salze durchgeführt.

[7]) NH_4 wurde durch Destillation mit NaOH und Titration mit Säure bestimmt, Fe durch Verglühen, C durch Verbrennung ermittelt.

	berechnet:	gefunden:
NH_4	2,38%	2,21%
Fe	22,16%	22,51%
C	19,00%	18,42%

Auch äußerlich unterscheidet sich das Ammoniumferridiglykolat von anderen Salzen der Eisen(III)-diglykolatosäure durch einen graugrünen Farbton.

Die Alkalisalze der Ferridiglykolatosäure waren schon von Spanner, teilweise schon früher von Paira entdeckt. Aber es zeigte sich, daß man genau nach derselben Methode auch bisher unbekannte Fe(III)-diglykolate von zweiwertigen Metallen mit der allgemeinen Konstitutionsformel $Me\,[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2]_2$ darstellen kann; und zwar im einzelnen:

g. Bariumeisen(III)-diglykolat.

Dieses Salz wird, wie die Alkalieisen(III)-diglykolate, durch Umsetzung von Ba-Glykolat[8]) mit $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ gewonnen und kristallisiert ebenfalls in schönen hellgrünen Nadeln. Bei der Analyse[9]) erhielt man Werte, aus welchen sich die Formel $Ba\,[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2]_2\,4\,H_2O$ berechnet:

	berechnet:	gefunden:
Ba	22,25%	21,71%
Fe	18,12%	18,28%
C	15,56%	16,51%

h. Strontiumeisen(III)-diglykolat.

Das Strontiumsalz wird in derselben Weise, wie das Bariumsalz[10]), dargestellt und kristallisiert auch in grünen Nadeln. Seine Analyse[11]) ergab die Formel: $Sr\,[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2]_2 \cdot 10\,H_2O$.

	berechnet:	gefunden:
Fe	16,49%	17,10%
Sr	12,96%	12,84%
C	14,17%	14,03%

i. Cadmiumeisen(III)-diglykolat.

Da das Cadmiumglykolat schwerlöslich ist, gibt man es in wässeriger Suspension zur $FeCl_3$-Lösung, solange es sich noch auflöst, hinzu.

---

[8]) Das Ba-Glykolat wird vor der Benutzung von einer evtl. Beimischung von $BaCO_3$ abfiltriert.

[9]) Ba wurde als $BaSO_4$ bestimmt, Fe im Filtrat davon mit NH_3 als $Fe(OH)_3$ gefällt und nach dem Glühen als Fe_2O_3 gewonnen; C durch Verbrennung ermittelt.

[10]) Auch bei der Darstellung des Sr-Salzes ist darauf zu achten, daß das Strontiumglykolat nicht durch das schwerlösliche Strontiumcarbonat verunreinigt ist.

[11]) Strontium wurde als $SrSO_4$ bestimmt, Fe und C wie beim Basalz.

Nach dem Eindampfen fällt das Cd-Fe(III)-diglykolat in hellgrünen Nadeln aus. Die Analyse[12]) ergab die Formel:

$$Cd\,[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2]_2 \cdot 4\,H_2O.$$

	berechnet:	gefunden:
Cd	18,93%	18,83%
Fe	18,87%	18,94%
C	16,22%	16,15%

Während die oben beschriebenen Salze sehr leicht in gut kristallisiertem Zustande erhalten werden können, scheitert die Isolierung eines Magnesiumeisen(III)-diglykolates offenbar an seiner Leichtlöslichkeit, während die Bildung des entsprechenden Kupfer-(II)-salzes, umgekehrt, dadurch verhindert wird, daß sich an seiner Statt stets das sehr schwerlösliche Kupfer-(II)-glykolat ausscheidet.

2. Versuche, andere Verbindungen des Eisens (III) mit Glykolsäure darzustellen.

Durch die obigen Versuche ist die Existenz der Eisen(III)-diglykolatosäure und ihrer Salze in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von Paira und von Spanner erneut bewiesen. Dagegen gelang es nicht, die Eisen(III)-triglykolatosäure $H_3\,[Fe\,(C_2H_2O_3)]$, die Spanner erhalten haben will, zu isolieren. Diese soll sich nach seinen Angaben aus der Lösung von einem Alkaliferridiglykolat in überschüssiger Glykolsäure abscheiden, wobei die Koordinationszahl des Eisens von 4 auf 6 steigt.

Es wurde nach den Angaben von Spanner, das Na-Fe(III)-diglykolat wiederholt in einer Glykolsäurelösung in wechselnden Mengen aufgelöst. Dabei bildeten sich grüne alkalifreie Niederschläge, die aber stets nur aus einem Gemisch von Eisen(III)-diglykolatosäure und Glykolsäure bestanden, und kein einziges Mal eine einheitliche chemische Verbindung, wie die folgenden Analysenwerte bewiesen.
Das erste Präparat enthielt 17,5% Fe und 75,9% $C_2H_2O_3$; molares Verhältnis Fe: $C_2H_2O_3 = 1 : 3{,}3$;
das zweite Präparat enthielt 17,8% Fe und 77,5% $C_2H_2O_3$; molares Verhältnis Fe: $C_2H_2O_3 = 1 : 3{,}2$;
das dritte Präparat enthielt 22,4% Fe. Wenn das Präparat ganz wasserfrei ist, ist das molare Verhältnis Fe: $C_2H_2O_3 = 1 : 2{,}5$, sonst noch größer. Dasselbe gilt vom letzten Präparat, welches 23,7% Fe enthielt.

---

[12]) Cd wurde als CdS bestimmt; Fe als Hydroxyd durch NH_3 in großem Ueberschuß, wobei das Cd in Lösung bleibt, gefällt und als Oxyd gewogen; C verbrannt.

Versucht man, die Eisen(III)-diglykolatosäure selbst in überschüssiger Glykolsäure aufzulösen, so gehen auch beim stundenlangen Kochen nur minimale Mengen in Lösung.

Aus diesen Versuchen folgt, daß die Existenz einer Eisen(III)-triglykolatosäure sehr unwahrscheinlich ist.

Wenn man, wie bei der Darstellung des Na-Fe(III)-diglykolates Ferrichloridlösung mit Natriumglykolatlösung umsetzt, aber dieses Natriumglykolat nicht im Ueberschuß anwendet, sondern nur 2 Mol davon auf 1 Mol des $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$, so fällt zuerst NaCl aus, und dann eine Verbindung, die kein Na enthält und dieselbe empirische Zusammensetzung hat, wie die Eisen(III)-diglykolatosäure, nämlich $Fe\,C_2H_3O_3)_3$; Spanner legt ihr die Strukturformel $[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2]\,[Fe_3\,CO_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_6]$ bei, also die einer Verbindung eines anionischen Fe(III)-glykolatokomplexes mit einem kationischen. Einen Beweis für diese Behauptung, außer der Analogie mit einer entsprechenden Fe(III)-salicylsäureverbindung, kann er aber nicht geben, und bei der Nachprüfung dieses Versuches ließ es sich nachweisen, daß diese Substanz in Wirklichkeit identisch mit der Ferridiglykolatosäure ist. Denn sie gleicht dieser in Farbe und Kristallform und, was besonders wichtig ist, durch vorsichtige Umsetzung mit Guanidiniumacetat bekommt man aus ihr einen grünen kristallinischen Niederschlag, der große Mengen Stickstoff enthält und offenbar Guanidiniumeisen(III)-diglykolat ist.

Wenn man bei der Umsetzung von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit Kalium- oder Ammoniumglykolat etwas KOH oder freies NH_3 hinzufügt, so bilden sich nach Spanner Verbindungen von sehr komplizierter Struktur, in denen außer dem K oder NH_4 kationische und anionische Eisen(III)-glykolatokomplexe vorhanden sind. Die Nachprüfung dieses Versuches mit Kaliumglykolat und Kalilauge läßt auch die Existenz solcher Salze verneinen. Man kann überhaupt nur geringe Mengen von KOH zu der Reaktionslösung hinzufügen, weil sonst Hydrolyse eintritt, und bei diesem geringen Alkalizusatz fällt schließlich normales K-Fe(III)-diglykolat aus. Aus der Analyse des Niederschlages berechnet sich die Formel $K\,[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2] \cdot 2{,}5\,H_2O$.

	berechnet:	gefunden:
K	13,85%	13,13%
Fe	19,32%	18,79%
C	16,61%	17,31%

Unter gewissen Umständen kann der Fe(III)-diglykolatokomplex dennoch als kationischer Bestandteil einer Verbindung fungieren, nämlich wenn er der Einwirkung einer starken Säure — der Salzsäure — unterworfen wird.

Wenn man, nach Spanner, 2 g Ferridiglykolatosäure in 1,5 ccm 20%iger Salzsäure auflöst und an der Luft stehen läßt, so kristallisiert nach einigen Tagen eine chlorhaltige Verbindung in g e l b e n

Nadeln aus. Die Substanz adsorbiert aber sehr leicht HCl, und bei der langsamen Bildung und geringen Ausbeute gelang es nicht, ein ganz reines Präparat zu bekommen.

Man muß die Substanz für das von Spanner entdeckte Eisen(III)-diglykolatochlorid $2\,[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2]\,Cl \cdot H_2O$, mit etwas HCl verunreinigt, halten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Für $2\,[Fe\,(C_2H_3O_3)_2]\,Cl \cdot H_2O$

	berechnet:	gefunden:
Fe	22,30%	21,46%
Cl	14,18%	16,76%
C	19,17%	18,89%

Dieses ganze Material zeigt, daß das dreiwertige Eisen mit Glykolsäure nur die Verbindung $H\,[Fe\,(CO_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2]$ bildet, die sich, von einer Ausnahme — dem oben erwähnten Chlorid $2\,[Fe\,(C_2H_3O_3)_2]\,Cl \cdot H_2O$ — abgesehen, wie eine ausgesprochene Säure verhält. Andere Verbindungen von Fe(III) und Glysolsäure ließen sich, trotz vieler Versuche, kein einziges Mal feststellen.

E. Innerkomplexe Salze des dreiwertigen Vanadiums mit stickstoffhaltigen organischen Körpern.

In den vorhergehenden Abschnitten sind Versuche zur Darstellung innerkomplexer Salze des dreiwertigen Vanadiums mit Oxyverbindungen beschrieben, und es hat sich dabei gezeigt, daß diese Verbindungsklasse beim Vanadium(III) nicht so reichhaltig ist, wie beim Eisen (III). Um den Vergleich dieser beiden dreiwertigen Elemente weiter durchzuführen, wurde eine andere Gruppe der innerkomplexen Metallsalze ins Auge gefaßt, nämlich die mit den aromatischen Abkömmlingen des Hydroxylamins, die für das Fe (III) sehr charakteristisch ist. Die zweiwertigen Elemente, z. B, das Fe(II), bilden sehr charakteristische innerkomplexe Salze mit Aminosäuren. Das dreiwertige Eisen dagegen hat diese Eigenschaft nicht; aber es sind doch stickstoffhaltige innerkomplexe Verbindungen, die sich von ihm ableiten, bekannt, nämlich das Fe(III)-benzhydroxamat[1]) und das Fe(III)-nitrosophenylhydroxylamin[2]), welches letztere in der analytischen Chemie eine Rolle spielt. Ob entsprechende V(III)- und Cr(III)-verbindungen existieren, ist noch nicht untersucht worden. Es wurde also versucht, zunächst die Benzhydroxamsäureverbindungen von Fe (III), V (III), Cr (III) nebeneinander darzustellen und ihre Konstitution zu vergleichen.

---

[1]) Weinland u. Baier: Ber. 53 I, S. 685.
[2]) Baudisch: Chem.-Ztg. 33, S. 1298.

1. Die Benzhydroxamate von Eisen (III), Vanadium (III) und Chrom (III).

a. Eisen(III)-benzhydroxamat.

Schon im Jahre 1872 beobachtete Lossen[3]), daß beim Zusatz von Benzhydroxamsäure zu Ferrisalzlösungen eine intensive dunkelrote Färbung entsteht. Im Jahre 1920 haben Weinland und Baier[4]) eine komplexe Säure, die sich bei der Einwirkung von Benzhydroxamsäure auf Fe (III) bildet, isoliert und verschiedene Abkömmlinge dieser Säure dargestellt.

Zur Darstellung von Eisen(III)-benzhydroxamat wird nach Weinland und Baier eine verdünnte Lösung von 3 Mol Benzhydroxamsäure[5]) mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit 1 Mol Eisen(III)-chloridlösung versetzt. Es fällt sofort das Eisen(III)-benzhydroxamat in prächtig roten tafelförmigen Kristallen aus. Die Lösung muß aber genau neutral sein; denn bei alkalischer Reaktion löst sich das $Fe(C_6H_5C(OH)\cdot NO)_3$ mit einer sehr intensiven roten Farbe auf, wobei leicht Hydrolyse eintritt; Säureüberschuß bewirkt sofortige Zersetzung. Deshalb fällt die komplexe Säure, war die Lösung nicht genau neutral, durch $Fe(OH)_3$ verunreinigt aus. Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol ist möglich, aber nicht empfehlenswert, da dabei leicht Zersetzung eintritt. Bei zwei Darstellungen ergaben die Analysen[6]) folgende Werte:

Präparat I hat die Formel eines wasserfreien Salzes $Fe(C_7H_6NO_2)_3$:

	berechnet:	gefunden:
Fe	12,03%	11,70; 12,67%
C	54,31%	54,47%
N	9,06%	7,74%

Präparat II hat die Formel $Fe(C_7H_6NO_2)_3\cdot 12\,H_2O$.

	berechnet:	gefunden:
Fe	8.22%	8,66%
C	37,06%	37,07%
N	6,18%	6,70%

Wie man sieht, kann das Eisen(III)-benzhydroxamat, entgegen den Angaben von Weinland und Baier[7]), die es stets mit 4,5 Mol Kristallwasser enthielten, wasserfrei und auch mit anderem Kristallwassergehalt ausfallen.

---

[3]) Lossen: Annalen 161, S. 356.
[4]) Weinland u. Baier: Ber. 53 I, S. 685.
[5]) Die Benzhydroxamsäure wird dargestellt nach der Vorschrift von Jeanrenaud (Ber. 22, S. 1272) aus Hydroxylaminchlorid, Natriumäthylat und Benzoesäureäthylester in alkoholischer Lösung.
[6]) Fe durch Verglühen, N und C durch Verbrennung bestimmt.
[7]) Weinland u. Baier: l. c.

Weinland und Baier schreiben der Substanz die Struktur eines innerkomplexen Salzes zu.

b. Vanadium(III)-benzhydroxamat.

Das V(III)-benzhydroxamat bildet sich unter denselben Bedingungen, wie das entsprechende Fe(III)-salz: man neutralisiert eine verdünnte Benzhydroxamsäurelösung genau mit Na_2CO_3 und fügt bei Zimmertemperatur eine verdünnte Lösung von $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ hinzu (1 Mol auf 3 Mol Benzhydroxamsäure). Das V(III)-benzhydroxamat fällt sofort in tafelförmigen Kristallen von violetter Farbe aus. Es gleicht in seinen Eigenschaften dem $Fe(C_7H_6NO_2)_3$: löst sich in alkalischen Flüssigkeiten auf (mit bräunlich-blauer Farbe), zersetzt sich leicht unter Bildung von $V(OH)_3$, durch welches es dunkel gefärbt wird, und ist in Alkohol und Aceton löslich, läßt sich aber aus diesen Lösungsmitteln wegen eintretender Zersetzung nicht umkristallisieren. Die Analysen[8]) der verschiedenen Darstellungen zeigten folgendes:

Präparat I entspricht der Formel eines wasserfreien V(III)-dibenzhydroxamates $V(C_7H_6NO_2)_2$.

	berechnet:	gefunden:
V	15,79%	15,95%
C	52,00%	51,32%
N	8,67%	8,14%

Für Präparat II folgt die Formel $V(C_7H_6NO_2)_2 \cdot 8\,H_2O$.

	berechnet:	gefunden:
V	10,81%	11,69%
C	35,98%	35,48%
N	6,01%	6,10%

Für Präparat III berechnet sich die Formel $V(C_7H_6NO_2)_2 \cdot H_2O$.

	berechnet:	gefunden:
V	14,96%	15,31%
C	48,70%	47,63%
N	8,21%	8,33%

Man sieht, daß das V(III)-benzhydroxamat manchmal wasserfrei, manchmal mit schwankendem Kristallwassergehalt ausfallen kann, aber stets bleibt das molare Verhältnis Vanadium : Benzhydroxamsäure = 1 : 2. Dabei wurde das Verhältnis der beiden Komponenten bei der Darstellung variiert. Die Struktur des V(III)-benzhydroxamates ist zu deuten im Sinne eines innerkomplexen Salzes mit der Koordinationszahl 4, im Gegensatz zum Eisen(III)-benzhydroxamat, bei welchem die Koordinationszahl 6 beträgt.

[8]) V durch Verglühen, C und N durch Verbrennung ermittelt.

c. Chrom(III)-benzhydroxamat.

Da es sich herausgestellt hat, daß das V(III)- und das Fe(III)-benzhydroxamat verschieden zusammengesetzt sind, wurde die Frage aufgeworfen, an welches von ihnen sich wohl die entsprechende Cr(III)-Verbindung anschließen würde und deshalb ein den früheren ganz analoger Versuch mit $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ ausgeführt. Das $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ wurde gleichfalls mit einer 3-fach molaren Menge mit Natriumcarbonat neutralisierter Benzhydroxamsäure in verdünnter wässeriger Lösung versetzt, wobei sich aber zeigte, daß der Reaktionsverlauf beim Chrom(III) ein anderer ist. Während das V(III)- und das Fe(III)-benzhydroxamat sofort ausfallen, bildet sich hier zuerst ein hellgrüner amorpher Niederschlag, der erst nach längerem Stehen sich in das kristallinische dunkelgrüne Cr(III)-benzhydroxamat verwandelt. Dieses ist beständiger als die entsprechenden Fe(III)- und V(III)-verbindungen und verträgt sogar schwaches Erhitzen mit Wasser, ohne zu hydrolysieren. Die unten angeführten Analysen[9]) von Cr(III)-benzhydroxamat, das auch zweimal dargestellt wurde, zeigen, daß es einem anderen Verbindungstypus angehört.

Präparat I entspricht der Formel $Cr \cdot C_7H_6O_2N \cdot 6{,}5\,H_2O$.

	berechnet:	gefunden:
Cr	17,05%	17,33%
C	27,54%	27,60%
N	4,47%	4,68%

Präparat II entspricht der Formel $Cr \cdot C_7H_6O_2N \cdot 8\,H_2O$.

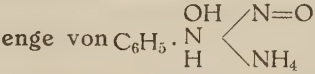
	berechnet:	gefunden:
Cr	15,66%	15,11%
C	25,30%	24,92%
N	4,22%	4,32%

Da auf 1 Cr nur 1 Benzhydroxamsäurerest kommt, muß man die Substanz für ein b a s i s c h e s Salz halten. Man kann ihre Struktur als die eines innerkomplexen Salzes, welches dann zwei Hydroxylgruppen im Komplex enthalten muß, interpretieren, oder als einfaches basisches Salz mit einer OH-Gruppe.

2. Versuch, Vanadium(III)-nitrosophenylhydroxylamin darzustellen.

Es hat sich also gezeigt, daß V(III) mit der Benzhydroxamsäure, ebenso wie Fe(III), eine komplexe Verbindung liefert. Nun bildet bekanntlich das Nitrosophenylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot N{=}O$, welches man von der Benzhydroxamsäure durch Ersatz einer CO-Gruppe durch eine NO-Gruppe ableiten kann, mit dem dreiwertigen Eisen auch ein innerkomplexes Salz, welches sehr beständig ist und

[9]) Cr durch Verglühen und Wägen als Cr_2O_3 bestimmt, C und N verbrannt.

sich zum Nachweis von Fe(III) eignet, weshalb auch das Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins, das sogenann Cupferron, zu diesem Zwecke in der analytischen Chemie gebraucht wird. Man untersuchte deshalb die Einwirkung des Cupferrons auf das V(III) und fand dabei, daß, wenn man eine Lösung von $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in verdünnter Salzsäure mit einer wässerigen Lösung der äquivalenten Menge von  zusammenbringt, allmählich ein brauner kristallinischer Niederschlag entsteht. Es bildet sich offenbar also eine komplexe Verbindung. Diese zerfällt aber außerordentlich schnell unter Stickstoffverlust (Stickoxydgeruch), und die Analysen konnten deshalb keine verwendbaren Werte ergeben.

II. Anionische Komplexe des dreiwertigen Vanadiums.

Aus der Untersuchung der innerkomplexen Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums sieht man, daß bei diesen im allgemeinen das V(III) eine ausgesprochene Analogie mit dem Fe(III) zeigt, aber daß die Vanadium(III)-verbindungen gewöhnlich eine schwächere Komplexität besitzen.

Dieses abweichende Verhalten des Vanadiums (III) tritt besonders deutlich hervor, wenn man seine Verbindungen mit Rhodanwasserstoff und Cyanwasserstoff ins Auge faßt. Diese beiden Säuren bilden mit dreiwertigen Metallen Verbindungen, die beim Cr(III) und ganz besonders beim Fe(III) einen außerordentlich beständigen anionischen Komplex enthalten, während die V(III)-rhodanide und V(III)-cyanide nur schwach komplex sind.

A. Vanadium(III)-rhodanide.

Sehr mannigfaltig sind die Rhodanide des dreiwertigen Chroms, die schon lange bekannt und gründlich untersucht sind. Dazu gehören erstens Salze der in freiem Zustande unbekannten komplexen Säure $H_3\,[Cr\,(CNS)_6]$, z. B. das Kalium-, das Ammonium-, das Barium-, das Bleisalz[1]). In wässeriger Lösung zerfällt allerdings der Komplex $Cr(CNS)_6$ mit der Zeit in die Cr^{+++}- und CNS^--Ionen, aber in frisch bereiteter Lösung verhalten sich die Chrom(III)-hexarhodanate wie typische Komplexverbindungen[2]). Außerdem kennt man eine außerordentlich große Anzahl von rhodanhaltigen Amminen des Chroms (III)[3]), von denen hier besonders diejenigen der Konstitution $R\,[(Am)_2 \cdot Cr\,(CNS)_4]$ interessieren. (Am bedeutet Ammoniak oder irgend ein organisches Amin). Es sei hiervon das Reineckesche Salz

[1]) Vgl. Abegg, Handbuch d. anorg. Chemie IV, 1, II S. 110, wo auch die Literatur angegeben ist.
[2]) Vgl. Cioci: Z. anorg. Chem. 19, S. 314.
[3]) Vgl. Abegg IV 1, II S. 235 ff.

$NH_4 \cdot [(NH_3)_2 \cdot Cr \cdot (CNS)_4] \cdot H_2O$ erwähnt, welches in einer Schmelze von Kaliumbichromat und Ammoniumrhodanid sich bildet, neben der entsprechenden Guanidiniumverbindung, dem sogenannten Morlandschen Salz $CN_3H_5 \cdot H \cdot [(NH_3)_2 \cdot Cr(CNS)_4]$[4]); ferner die von Pfeiffer und Osann[5]) dargestellten Pyridinrhodanatochrom(III)-verbindungen; diese haben gewöhnlich die Struktur $R[(C_5H_5N)_2 \cdot Cr(CNS)_4]$, z. B. $K[(C_5H_5N)_2 \cdot Cr(CNS)_4]$; außer dem „normalen" Pyridiniumsalz $C_5H_5N \cdot H[(C_5H_5N)_2 \cdot Cr(CNS)_4]$ existiert aber auch ein sogenanntes anormales Salz $[(CH_5NH)_2][(C_5H_5N)_2 \cdot Cr(CNS)_4]$, welches zwei Pyridinmoleküle außerhalb des Komplexes enthält; beide Salze bilden sich bei der Einwirkung von Pyridin auf wasserfreies K- oder Na-Chrom(III)-hexarhodanat.

Das dreiwertige Eisen bildet mit Rhodanwasserstoffsäure gleichfalls eine komplexe Hexarhodanatosäure, deren Alkalisalze: das $Na_3[Fe(CNS)_6] \cdot 12H_2O$, das $K_3[Fe(CNS)_6] \cdot 4H_2O$ und das $(NH_4)_3[Fe(CNS)_6] \cdot 4H_2O$ schon vor längerer Zeit von Krüss und Moraht[6]) und von Rosenheim und Cohn[7]) dargestellt wurden. Amminhaltige Eisen(III)-rhodanide sind wenig bekannt[8]); in letzter Zeit wurde in einer noch nicht veröffentlichten Dissertation von L. Trewendt das anormale und das normale Pyridiniumsalz der komplexen Säure $H[Fe(CNS)_4 \cdot (C_5H_5N)_2]$ beschrieben[9]), die den oben erwähnten entsprechenden Cr(III)-verbindungen vollkommen analog sind.

Die bisherige Kenntnis der Rhodanide des dreiwertigen Vanadiums verdankt man vor allem Cioci[10]), welcher das Kalium-, das Natrium- und das Ammoniumsalz der Hexarhodanatovanadium(III)-säure dargestellt hat und durch kryoskopische Untersuchungen nachweisen konnte, daß diese im Gegensatz zu den Fe(III)- und Cr(III)-hexarhodanaten nur schwach komplexe Salze sind und daß in der wässerigen Lösung in der Hauptsache nicht das komplexe Ion $[V(CNS)_6]^{---}$, sondern die einfachen Ionen V^{+++} und CNS^- sich befinden. Außerdem sind vor kurzem von Scagliarini und Tartarini[11]) einige Derivate der Hexarhodanatovanadium(III)-säure dargestellt, bei welchem die Rhodangruppen im Komplex teilweise durch Hydroxylgruppen ersetzt sind, z. B. die Verbindung $(C_5H_5NH)_3[(CNS)_4 \cdot V \cdot (OH)_2]$.

---

[4]) G. Richter: Z. anorg. Chem. 15, S. 243.
[5]) Pfeiffer u. Osann: Ber. 39, S. 2115.
[6]) Krüss u. Moraht: Annalen 260, S. 202.
[7]) Rosenheim u. Cohn: Z. anorg. Chem. 27, S. 295.
[8]) Barbieri u. Pampanini: A. R. d. Acc. d. L. 19, II, S. 591.
[9]) Auch entsprechende Pyridinrhodanatoverbindungen des dreiwertigen Molybdäns sind in letzter Zeit dargestellt, und zwar finden sich Angaben darüber in der gleichfalls noch nicht veröffentlichten Dissertation von G. Abel.
[10]) Cioci: Z. anorg. Chem. 19, S. 316.
[11]) Scagliarini u. Tartarini: Gazz. chim. ital. 53, S. 139 u. 876.

Um die Analogie des dreiwertigen Vanadiums mit Eisen(III) und anderen dreiwertigen Elementen weiter zu verfolgen, wurde nunmehr versucht, auch beim V(III) pyridinhaltige Rhodanatoverbindungen des schon erwähnten Typus $R[C_5H_5N)_2 \cdot Me \cdot (CNS)_4]$ zu erhalten und deswegen die Umsetzung der Alkalivanadium(III)-hexarhodanate mit Pyridin studiert.

1. Anormales Pyridiniumsalz der Dipyridintetrarhodanatovanadium(III)-säure.

Als Ausgangsmaterial benutzt man das Kaliumvanadium(III)-hexarhodanat $K_3[V(CNS)_6] \cdot 4H_2O$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Verfahren von Cioci[12]) nach mehreren Versuchen etwas modifiziert und der folgende Weg als der zweckmäßigste beschritten: ca. 20 g $VCl_3 \cdot 6H_2O$ werden zusammen mit ca. 80 g KCNS (etwa 9 Mol auf 1 Mol $VCl_3 \cdot 6H_2O$) in Wasser gelöst; diese Lösung wird mehrmals mit mehreren 100 ccm Essigäther, solange sich dieser noch deutlich grün färbt, ausgeschüttelt. Der Essigätherauszug, dessen grüne Farbe schon auf das Vorhandensein einer komplexen Vanadium(III)-verbindung deutet, wird auf ein kleines Volumen gebracht, wobei man beachten muß, daß hohe Temperatur auf den $V(CNS)_6$-Komplex zersetzend wirkt; deshalb destilliert man den Essigäther im Vakuum bei ca. 40° ab, — den Rückstand spült man mit Wasser in große Kristallisierschalen über. Nach einigen Tagen scheidet sich das $K_3[V(CNS)_6] \cdot 4H_2O$ in prachtvollen dunkelroten Kristallen ab. Zum Nachweis der Identität wurde eine Vanadiumbestimmung gemacht, die 9,12% V ergab (berechnet 8,66%).

Nach den beim Cr (III) und beim Fe (III) gemachten Erfahrungen müssen die wasserhaltigen Hexarhodanatosalze $R_3[Me(CNS)_6] \cdot nH_2O$ in die wasserfreie Form $R_3[Me(CNS)_6]$ übergeführt werden, bevor sie sich mit Pyridin umsetzen. Deshalb wird das $K_3[V(CNS)_6] \cdot 4H_2O$ durch Erhitzen auf ca. 115° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz entwässert (dazu sind ca. 2 Stunden erforderlich). Die getrocknete Substanz wird in ein Kölbchen geschüttet, soviel Pyridin hinzugefügt, daß sie gerade bedeckt ist und etwa 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Pyridin verdrängt teilweise das Rhodan, welches als Kaliumrhodanid ausfällt. Nach dem Erkalten filtriert man von diesem durch ein mit Pyridin befeuchtetes Filter ab, wäscht mit Pyridin, bis der KCNS-Niederschlag auf dem Filter weiß erscheint, und dampft das Filtrat zusammen mit dem zum Auswaschen verwendeten Pyridin stark ein. Es beginnt eine Niederschlagsbildung; durch Zugabe von Chloroform, in welchem das komplexe Pyridin-V(III)-rhodanid unlöslich ist, wird dieses ganz ausgefällt. Die so erhaltene Verbindung besteht aus ziegelroten prismatischen Kri-

[12]) Cioci: Z. anorg. Chem. 19, S. 314.

stallen, ist in Wasser unlöslich und an der Luft sehr beständig. Sie enthält aber immer noch etwas KCNS adsorbiert. Um dieses möglichst zu entfernen, extrahiert man mehrmals mit Wasser, welches, um eine eventuelle Hydrolyse zu vermeiden, mit Eis gekühlt werden muß. Aber auch jetzt sind noch Spuren von Kaliumrhodanid in dem Salz enthalten, die sich nicht vollständig entfernen lassen. Trotzdem ergibt sich aus folgenden Analysenresultaten mit absoluter Deutlichkeit, daß hier ein anormales Pyridinsalz der Dipyridintetrarhodanatovanadium(III)-säure vorliegt, welches den oben erwähnten Fe(III)- und Cr(III)-verbindungen vollkommen entspricht. Es wurden bei der Analyse[13]) folgende Werte erhalten:

Präparat I (wurde nicht mit Wasser extrahiert).

7,82% V
39,77% CNS
17,90% N
4,11% K

Präparat II (wurde mit Wasser extrahiert).

9.27% V
8,97% V
39,77% CNS
19,16% N
1,13% K

Diese Werte wurden auf folgende Weise umgerechnet: das Präparat I enthält 4,11% K, welches sicherlich als KCNS vorliegt und folglich 10,20% KCNS. Diese 10,20% KCNS enthalten 1,49% N und 6,09% CNS. Zieht man diese Werte als Beimengung von KCNS von obigen Analysenresultaten des Präparates I ob, so erhält man:

V. 7,82%
CNS statt 39,77% nur 33,68%
N statt 17,90% nur 16,41%

Rechnet man diese Werte für eine reine Substanz, d. h. von einem Gehalt an Pyridinvanadium(III)-rhodanid von 89,80% auf einen Gehalt von 100% um, so erhält man

berechnet für $(C_5H_5NH)_2[(C_5H_5N)_2 \cdot V(CNS)_4]$:		gefunden:
V	8,50%	8,69%
CNS	38,67%	37,42%
N	18,66%	18,23%

[13]) V wurde durch Oxydation mit konz. HNO_3, Eindampfen, Lösen in H_2SO_4, und Titration mit $KMnO_4$ bestimmt; CNS als AgCNS; N durch Verbrennung mit Bleichromat; K, indem man zuerst das V mittels Bleiacetat als Bleivanadat fällte, das Filtrat, nachdem das überflüssige Blei mit H_2S ausgeschieden wurde, eindampfte und nach dem Versetzen mit konz. H_2SO_4 und Glühen als K_2SO_4 zur Wägung brachte.

Dieselbe Rechnung für das mit Wasser extrahierte Präparat II ergibt: die Substanz enthält 1,13% K, folglich 2,81% KCNS, 1,68% CNS und 0,41% N als Verunreinigung. Zieht man diese Werte von den gefundenen ab, so erhält man

V		9,27; 8,97%
CNS	statt 39,77%	nur 38,09%
N	statt 19,16%	nur 18,75%

Auf 100% umgerechnet:

	berechnet:	gefunden:
V	8,50%	9,54; 9,23%
CNS	38,67%	39,19%
N	18,66%	19,29%

Die auf diese Weise umgerechneten Werte stimmen mit den theoretischen genügend überein, um die Substanz als das anormale Pyridiniumsalz $(C_5H_5NH)_2\,[C_5H_5N)_2 \cdot V \cdot CNS)_4]$ ansprechen zu dürfen. Ganz rein, ohne KCNS-Beimengung, läßt sich das anormale Pyridinvanadium(III)-rhodanid nicht erhalten, denn man kann mangels eines geeigneten Lösungsmittels es nicht umkristallisieren: in Wasser löst es sich bei Zimmertemperatur nicht auf, beim Kochen hydrolysiert es, ebenso wirken Salzsäure oder Essigsäure. In Essigäther ist das anormale Salz etwas löslich, wird aber dabei in das normale Salz $C_5H_5NH\,[(C_5H_5N)_2 \cdot V \cdot CNS)_4]$, wie weiter unten beschrieben wird, übergeführt. In Aethylalkohol ist es unter teilweisem Zerfall ein wenig löslich, etwas besser löst es sich in Methylalkohol, aber ebenfalls nicht unzersetzt. Leicht löslich ist es nur in Pyridin.

Es lassen sich keine neuen Verbindungen aus dem $(C_5H_5NH)_2\,[C_5H_5N)_2 \cdot V(CNS)_4]$ gewinnen. Bei der geringen Anzahl der zur Verfügung stehenden Lösungsmittel, kann man nur wenige Versuche unternehmen, um es mit irgend welchen Körpern umzusetzen; solche wurden mit den in solchen Fällen bekanntlich sehr reaktionsfähigen Cd- und Tl-Salzen gemacht, aber sie verliefen n e g a t i v.

2. Normales Pyridiniumsalz der Dipyridintetrarhodanatovanadium(III)-säure.

Das normale Pyridiniumsalz wird aus dem anormalen durch die Einwirkung von Essigäther dargestellt. Da die Löslichkeit des anormalen Salzes in Essigäther ziemlich gering ist, wird ein Soxhlet-Extraktionsapparat benutzt. Das rote $(C_5H_5NH)_2 \cdot [(C_5H_5N)_2 \cdot V \cdot (CNS)_4]$ wird in dem Extraktionsapparat tagelang mit Essigäther extrahiert, bis die zuerst intensiv goldgelbe Flüssigkeit aus dem oberen Teil des Apparates nur schwach gefärbt abläuft. Aus der Essigätherlösung kristallisieren wieder ziegelrote Kristalle aus. Alsdann analysiert man das in Essigäther Ungelöste und auch das durch das Lösungsmittel extrahierte und aus diesem abgeschiedene Pro-

dukt. Obwohl beide sich im Aussehen kaum von dem verwendeten anormalen Salz unterscheiden, zeigt die Analyse, daß eine chemische Umsetzung vor sich gegangen ist: ein Molekül Pyridin wurde durch das Kochen mit Essigäther abgespalten, und es hat sich das normale Salz $C_5H_5NH\,[(C_5H_5N)_2 \cdot V(CNS)_4]$ gebildet. Dieses ist in Essigäther ebenso schwer löslich wie das anormale Pyridiniumsalz, deshalb wird auch bei tagelangem Kochen nur ein Teil extrahiert. Der durch den Essigäther extrahierte Teil hat aber dieselbe Zusammensetzung, wie der ungelöste, wie die Analysen[14]) zeigen.

Die Analysen der beiden Substanzen entsprechen der Formel $C_5H_5NH\,[(C_5H_5N)_2 \cdot V(CNS)_4]$

	berechnet:	gefunden:	
		für den ungelösten Teil	für den gelösten Teil
V	9,80%	10,14%	10,24%
CNS	44,54%	44,48%	43,63%
N	18,81%	19,13%	18,64%

Im Aussehen und Verhalten gleicht das normale Salz dem anormalen; es ist auch ausgezeichnet kristallisiert und an der Luft sehr beständig; es löst sich ebenfalls nur in Pyridin gut auf.

Es gelingt nicht, mit dem $C_5H_5NH\,[(C_5H_5N)_2 \cdot V \cdot (CNS)_4]$ irgend welche chemische Umsetzungen anzustellen. Die in Pyridinlösung versuchte Umsetzung mit Silbersalz verläuft negativ, da das Ag vom dreiwertigen V reduziert wird. Salze von anderen Metallen lösen sich in Pyridin bekanntlich nicht auf und andere Lösungsmittel lassen sich nicht benutzen.

3. Basisches Pyridinvanadium(III)-rhodanid.

Wenn man das Ammoniumvanadium(III)-rhodanid[15]) $(NH_4)_3 \cdot [V(CNS)_6] \cdot 4\,H_2O$ mit Pyridin umzusetzen versucht, so ist der Reaktionsverlauf und das entstehende Produkt verschieden von denen beim K-V(III)-rhodanid. Wenn man das zuvor entwässerte NH_4-V(III)-rhodanid mit Pyridin zusammenbringt, so wird das bei der Bildung des komplexen Salzes entstehende NH_4CNS durch das Pyridin, welches ja eine beständigere Base ist als das Ammonium, zersetzt; das Pyridin verdrängt aus dem NH_4CNS das Ammonium, das auf diese Art sich bildende Pyridiniumrhodanid verhindert anscheinend die Abscheidung des Komplexsalzes und es entsteht vorerst kein Niederschlag. Deswegen mußte man zu dem Kunstgriff schreiten,

---

[14]) Da jetzt Kalium in der Substanz kaum mehr enthalten sein kann, wurde bei der Analyse keine Trennung von V und K durchgeführt, und V einfach durch Glühen bestimmt.

[15]) Das Ammoniumvanadium(III)-rhodanid wird ganz entsprechend dem Kaliumvanadium(III)-rhodanid aus $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und NH_4CNS mit Essigäther als Lösungsmittel dargestellt; es kristallisiert aber nicht so gut wie das Kaliumsalz und die Ausbeute ist viel schlechter.

die nach der Umsetzung mit Pyridin stark konzentrierte Lösung zuerst wiederholt mit Aether extrahieren und dann mit absolutem Alkohol kochen. Nach langem Stehen ist schließlich eine braune, in quadratischen Prismen kristallisierende Substanz ausgefallen. Aus der Analyse folgt die Formel eines Pyridiniumsalzes einer Dipyridintrirhodanatohydroxovanadium(III)-säure

$$C_5H_5NH \cdot \left[\begin{matrix} (CNS) \\ V(C_5H_5N)_2 \\ (OH) \end{matrix} \right]$$

	berechnet:	gefunden:
V	10,63%	10,26%
CNS	36,25%	35,85; 35,63%
N	17,50%	18,26%

Wahrscheinlich wurde während des Kochens mit Alkohol noch ein Molekül $C_5H_5NH \cdot CNS$ hydrolytisch abgespalten und auf diese Weise das basische Salz gebildet. Die Substanz ist mit grüner Farbe in Aceton löslich, schwerlöslich in Essigäther, noch schlechter in Schwefelkohlenstoff und Benzol, in Aether ganz unlöslich. Aus keinem Lösungsmittel läßt sie sich umkristallisieren. Deshalb und wegen der schweren Darstellbarkeit des Ammoniumvanadium(III)-hexarhodanats konnte eine ganz sichere Nachprüfung der Formel

$$C_5H_5NH \left| \begin{matrix} (CNS) \\ V(C_5H_5N)_2 \\ (OH) \end{matrix} \right|$$

durch eine neue, genauere Darstellung und Analyse nicht vorgenommen werden.

Trotzdem es nicht gelang, wegen der geringen Löslichkeit der beschriebenen Verbindungen in geeigneten Lösungsmitteln durch doppelte Umsetzung andere Salze dieser Reihe zu erhalten, kann man die Existenz des normalen, sowie des anormalen Pyridiniumsalzes der Dipyridintetrarhodanatovanadium(III)-säure, die beide den entsprechenden Verbindungen des dreiwertigen Eisens und dreiwertigen Chroms ganz analog sind, — als ganz sicher erwiesen betrachten, während die Existenz des Pyridiniumsalzes einer Dipyridintrirhodanatohydroxovanadium(III)-säure als wahrscheinlich, wenn auch nicht sicher bewiesen, angenommen werden kann.

B. Kaliumvanadium(III)-cyanid.

Die komplexen Cyanide der dreiwertigen Metalle sind, ebenso wie die Rhodanide, oft sehr beständig; zu ihnen gehören manche sehr wichtige Verbindungen, z. B. das Kaliumferricyanid $K_3[Fe(CN)_6]$, und sie sind zu sehr mannigfaltigen Umsetzungen geeignet. Aber die Beständigkeit dieser Verbindungen nimmt, wenn man das periodische System von rechts nach links durchgeht, d. h. in der Reihenfolge Co,

Fe, Mn, Cr, V usw., — sehr rasch ab. Deshalb konnte bisher vom V(III) nur ein komplexes Cyanid, nämlich das Kaliumvanadium(III)-cyanid $K_3[V(CN)_6]$ dargestellt worden sein[1]). Locke und Edwards, die diese Substanz zuerst erhalten haben, haben schon ihre Unbeständigkeit beobachtet und konnten keine anderen komplexen V(III)-cyanide aus ihr erhalten. Die Nachprüfung der Versuche von Locke und Edwards bestätigte ihren Befund.

Das $K_3[V(CN)_6]$ wird nach den Angaben von Locke und Edwards[2]) aus V(III)-chlorid[3]) und KCN durch Auflösen in etwas Salzsäure enthaltendem Wasser und Fällen mit Alkohol dargestellt, wobei es im Gegensatz zur Vorschrift von Locke und Edwards nicht nötig ist, unter Luftabschluß zu arbeiten, denn das $K_3[V(CN)_6]$ ist zwar an und für sich wenig beständig, aber keineswegs leicht oxydabel. Das Kaliumvanadium(III)-cyanid sieht dem entsprechenden Rhodanid sehr ähnlich aus, riecht aber deutlich nach Cyan und ist wenig haltbar. In Wasser löst es sich leicht mit hellbrauner Farbe auf; gibt man zu dieser Lösung Lösungen von Metallsalzen, wie z. B. $Cd(NO_3)_2$, $TlNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, hinzu, so fällt nur amorphes $V(OH)_3$ oder Vanadiumcyanid, eventuell mit dem betreffenden Metallcyanid gemischt, aus. Beständig ist das komplexe Anion $V(CN)_6^{---}$ nur, wenn in der Lösung überschüssige CN-Ionen sind, z. B. wenn man KCN hinzufügt; unter diesen Bedingungen werden aber auch die übrigen Metalle als komplexe cyanhaltige Anionen in Lösung festgehalten; auch das Hexamethylentetrammin, das unter denselben Bedingungen mit $K_3Fe(CN)_6$ ein wohlcharakterisiertes gelbes Salz gibt, reagiert in cyankaliumhaltiger Lösung mit dem $V(CN)_6$-Ion nicht. Das Verhalten des $K_3V(CN)_6$ erhärtet also die allgemeine These von der geringeren Beständigkeit der komplexen V(III)-verbindungen im Vergleich mit den Fe(III)-verbindungen.

III. Einige andere Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums.

A. Doppelchloride des dreiwertigen Vanadiums.

Von den Doppelhalogeniden des dreiwertigen Vanadiums ist eine große Anzahl von Doppelfluoriden dargestellt[1]), während Doppelbromide und Doppeljodide nicht bekannt sind. Von den Doppelchloriden kennt man, im Gegensatz zum Eisen(III), bei welchem viele Doppelchloride, die in drei Reihen: $FeCl_3 \cdot MeCl$; $FeCl_3 \cdot 2\,MeCl \cdot H_2O$ und $FeCl_3 \cdot 3\,MeCl$ auftreten, und zum Chrom (III), welches verschiedene Vertreter der Reihen: $CrCl_3 \cdot MeCl$ und $CrCl_3 \cdot 2\,MeCl \cdot H_2O$

[1]) Locke u. Edwards: Am. Chem. Journ. 20, S. 594.
[2]) Dto. dto. S. 601.
[3]) Man braucht nicht, wie es Locke u. Edwards empfehlen, das wasserfreie VCl_3 zu benutzen, sondern kann auch das $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ nehmen.
[1]) Petersen: J. f. prakt. Chemie 40, S. 50; Piccini u. Georgis: Gazz. chim. ital. 22, S. 1892.

aufweist, — sicher nur das von Stähler[2]) dargestellte rote Rubidiumdoppelchlorid $RbVCl_5 \cdot H_2O$. Außer diesem hat Stähler noch gleichfalls rote Doppelverbindungen des Vanadium(III)-chlorids mit KCl, NaCl und NH_4Cl dargestellt, bei denen er aus Analogiegründen dieselbe Struktur $Me\left[V\begin{matrix}Cl_5\\H_2O\end{matrix}\right]$ annimmt, ohne aber seine Annahme durch eine Analyse bestätigt zu haben. Locke und Edwards[3]) haben ein grünes K-V(III)-Doppelchlorid erhalten, dem sie die Formel $KVCl_4$ zuschreiben, aber auch ohne eine vollständige Analyse, sondern nur auf Grund einer Vanadiumbestimmung.

Deshalb wurde untersucht, ob nicht durch Darstellung von Doppelchloriden des dreiwertigen Vanadiums mit organischen Basen diese bisher so niedrige Anzahl der V(III)-Doppelchloride sich würde erhöhen lassen. Dabei zeigte es sich, daß beim V(III) die Tendenz zur Bildung solcher Doppelchloride im allgemeinen schwach ist, und daß diese Doppelchloride in HCl sehr löslich sind, so daß sie nur dann ausfallen können, wenn das betreffende organische Chlorid sich auch sehr leicht in HCl auflöst und nicht schon bei einer Konzentration ausfällt, die zur Abscheidung des eventuell gebildeten Doppelsalzes aus der Lösung noch nicht ausreicht.

Alle Versuche wurden in stark konzentrierter Lösung mit rauchender, eventuell noch mit HCl-Gas gesättigten Salzsäure als Lösungsmittel unternommen. Das $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ wurde mit dem Chlorid der betreffenden organischen Base unter diesen Bedingungen zusammengebracht, wobei aber in vielen Fällen eine Reaktion ausblieb.

Bei Anwendung von Dimethylaniliniumchlorid entsteht in der salzsauren Lösung überhaupt kein Niederschlag, Aniliniumchlorid und Guanidiniumchlorid fallen beim Abkühlen und Eindampfen unverändert wieder aus, nur manchmal durch beigemengte Vanadiumverbindungen etwas gefärbt; mit Hexamethylentetramminchlorid entsteht allerdings beim starken Konzentrieren ein grüner Niederschlag, der V, Cl und organische Substanz enthält; seine Analyse beweist aber, daß hier keine einheitliche Verbindung, sondern nur ein Gemisch der beiden verwendeten Chloride vorliegt.

Nur in zwei Fällen ließen sich Doppelchloride des V(III) gewinnen, und zwar mit Pyridin und mit Tetramethylammonium.

1. Pyridiniumvanadium(III)-chlorid.

2 bis 3 Mol $C_5H_5NH \cdot Cl$ auf 1 Mol $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ werden in sehr wenig rauchender Salzsäure gelöst, mit HCl-Gas gesättigt und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Das ausgefallene hellgrüne Salz sieht dem $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ sehr ähnlich aus; es riecht aber deutlich

[2]) Stähler: Ber. 37, IV, S. 4411.
[3]) Locke u. Edwards: Am. chem. Journ. 20, S. 594.

nach HCl, und ist schon nach einigen Tagen zersetzt. Bei der Analyse[4]) erhielt man Werte, die für die Formel $(C_5H_5NH)_2[(H_2O)\cdot V\cdot Cl_5]\cdot 4H_2O$ passen.

	berechnet:	gefunden:
V	10,66%	10,52; 10,91%
Cl	37,07%	36,80; 35,90%
N	5,89%	6,55; 6,79%

Das Pyridiniumvanadium(III)-chlorid ist im Gegensatz zum analog gebauten roten $Rb_2\left[V\begin{matrix}Cl_5\\H_2O\end{matrix}\right]$ grün gefärbt.

2. Tetramethylammoniumvanadium(III)-chlorid.

Zur Darstellung werden ca. 20 ccm der käuflichen 10%igen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd stark eingedampft, mit HCl-Gas gesättigt und 5 g $VCl_3\cdot 6H_2O$ hinzugefügt. Nach weiterem HCl-Einleiten und über Nacht Stehenlassen im Eis kristallisiert das intensiv grüne, dem $VCl_3\cdot 6H_2O$ sehr ähnlich aussehende Doppelchlorid aus, welches sehr beständig ist und dessen Analyse die Formel $(CH_3)_4N\cdot[VCl_4]\cdot 6{,}5H_2O$ ergibt.

	berechnet:	gefunden:
V	13,28%	12,98; 12,62%
Cl	36,46%	36,30; 36,32%
N	3,70%	3,41; 3,37%

B. Mehrkernige Vanadium(III)-verbindungen.

Vanadium(III)-formiate.

Bekanntlich bilden Eisen (III) und Chrom (III) mit der Ameisensäure und der Essigsäure stark komplexe Verbindungen, die zur Klasse der sogenannten mehrkernigen Komplexverbindungen gehören[1]). Bei einer Untersuchung über Vanadium(III)-formiate fand Barbieri[3]) ähnliche Verhältnisse. Er hat ein Vanadium(III)-formiat von der empirischen Formel $V_5(HCO_2)_{12}\cdot(OH)_3\cdot 6H_2O$ dargestellt, welchem er die Struktur einer zweikernigen Verbindung zuschreibt, nämlich die eines Salzes einer Vanadium(III)-formiatosäure mit einer Vanadium(III)-formiatobase: $[(OH)_2\cdot V_3(HCO_2)_6]_3\cdot V(HCO_2)_6\cdot 12H_2O$. Diese Formel wird nach seiner Meinung auch dadurch gestützt, daß es möglich sein soll, alkalihaltige Derivate dieser Verbindung, nämlich $Na_3[V(HCO_2)_6]$ und $(NH_4)_2[(OH)_2\cdot V_3\cdot(HCO_2)_6]\cdot V(HCO_2)_6$ darzustellen.

---

[4]) V wurde durch vorsichtige Oxydation mit HNO_3 (es darf sich dabei kein VCl_3 verflüchtigen!) und Verglühen, Cl als AgCl, N durch Verbrennung bestimmt.

[1]) Vgl. z. B. A. Werner: Ber. 41, S. 3447; Weinland u. Reihlen: Ber. 46, S. 3144.

[3]) Barbieri: Rend. d. R. Acc. d. L. XXV, 5a, S. 724.

Die Existenz dieser Komplexverbindung wird von Hilzheimer[3]) geleugnet, da er bei der Einwirkung von Ameisensäure auf dreiwertiges Vanadium nur ein einfaches Triformiat $V(HCO_2)_3$ erhalten hat.

Die Versuche, die zur Entscheidung dieser Streitfrage unternommen wurden, zeigten, daß das Vanadium (III) mit der Ameisensäure anscheinend wirklich das einfache Triformiat bildet, daneben aber auch das komplexe mehrkernige Salz von Barbieri, — und daß also Barbieri und Hilzheimer jeder für sich im Recht sind.

Bei der Wiederholung der Hilzheimerschen Darstellung des V(III)-formiates hat sich nämlich einmal ein einfaches Formiat $V(HCO_2)_3 \cdot H_2O$ und ein anderes mal das komplexe Salz von Barbieri gebildet. Nach den Angaben von Hilzheimer wurden 5 g $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit 25 g wasserfreier Ameisensäure übergossen und am Rückflußkühler bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung gekocht. Nachdem die Flüssigkeit etwas eingedampft war, ließ man sie im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 stehen, bis ein hellgrüner, aus nadelförmigen Kristallen bestehender Niederschlag ausgefallen war.

1. Vanadium(III)-triformiat.

Diese grüne Substanz hatte beim ersten Versuch die Zusammensetzung eines einfachen wasserhaltigen Vanadium(III)-triformiates, wie die Analyse[4]) zeigt.

Daraus folgt die Formel $V(HCO_2)_3 \cdot H_2O$.

	berechnet:	gefunden:
V	25,00%	25,14%
C	17,65%	17,29; 18,16%

2. Komplexes Vanadium(III)-formiat.

Bei der Wiederholung dieses Versuches ist aber ein Salz ausgefallen, das äußerlich dem früheren ganz ähnlich war, jedoch eine andere Zusammensetzung hatte. Nach den Angaben von Barbieri wurde die Substanz zur Reinigung mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen analysiert, wobei man folgende Zahlen erhielt, die der Formel von Barbieri: $V_5(HCO_2)_{12}(OH)_3 \cdot 6\,H_2O$ entsprechen.

	berechnet:	gefunden:
V	26,73%	26,08; 26,73%
C	15,09%	15,33; 15,30%

Auch in seinen Eigenschaften entspricht das Präparat den Angaben von Barbieri: so ist es in Methylalkohol löslich, läßt sich aber daraus nicht umkristallisieren, da es in der Hitze hydrolysiert.

---

[3]) Hilzheimer: Seite 16.

[4]) V durch Verglühen, HCO_2 volumetrisch als CO bestimmt.

3. Basisches Vanadium(III)-formiat.

Wenn man das $V_5(HCO_2)_{12}(OH)_3 \cdot 6\,H_2O$ mit viel Wasser übergießt und kräftig kocht, so tritt Hydrolyse ein und es bildet sich ein hellbraunes basisches Salz, welches die Formel $[V(HCO_2)_2(OH)]_2 \cdot H_2O$ besitzt.

	berechnet:	gefunden:
V	30,54%	30,48%
C	14,32%	15,08%

Dieses basische Salz ist auch von Hilzheimer, und zwar in wasserfreiem Zustande, und von Barbieri (mit einem anderen Wassergehalt) erhalten worden.

C. Versuche über die Reaktionsfähigkeit des wasserfreien violetten VCl_3.

Das wasserfreie Fe(III)-chlorid ist bekanntlich befähigt, mit einer sehr großen Anzahl von organischen Substanzen Additionsverbindungen zu bilden[1]).

Ueber das Verhalten der entsprechenden V(III)-verbindung, des wasserfreien VCl_3, gegenüber organischen Körpern ist bisher nichts bekannt gewesen. Einige Versuche, die zur Aufklärung dieser Frage unternommen wurden, zeigen, daß, wie nach allem Vorhergehenden zu erwarten war, die Tendenz zur Bildung organischer Additionsverbindungen an das wasserfreie Chlorid beim V(III) viel schwächer ist als beim Fe (III).

Zuerst wurde versucht, im Anschluß an eine Untersuchung von Rosenheim und Levy[2]) über Addition von $FeCl_3$ an ungesättigte sauerstoffhaltige organische Verbindungen, in der gleichen Weise Additionsverbindungen von VCl_3 an Dibenzalaceton und an Zimtaldehyd darzustellen.

Das VCl_3 und die organische Substanz wurden mit Aether oder Chloroform übergossen und am Rückflußkühler tagelang gekocht. Trotz wiederholter Versuche ließ sich bei Anwendung von Zimtaldehyd überhaupt keine Addition feststellen; mit Dibenzalaceton bildet sich anscheinend eine Additionsverbindung, aber sehr langsam und unvollständig, so daß man schließlich nur ein zersetztes und unreines Produkt erhält.

Dagegen reagiert das VCl_3 mit Salicylsäuremethylester, wobei aber kein Additionsprodukt, sondern eine salzartige Verbindung entsteht.

---

[1]) Vgl. Zusammenstellung in Gmelin-Kraut's Hdbch. 59 B, S. 314.

[2]) Rosenheim u. Levy: Ber. 37, S. 3662.

Vanadium(III)-salicylsäuremethylester.

Zur Darstellung übergießt man 1 Mol wasserfreies VCl_3 mit 5 bis 6 Mol Salicylsäuremethylester, kocht mit ganz kleiner Flamme (sonst kann Verkohlung eintreten), so lange sich noch HCl-Gas entwickelt (ungefähr eine Stunde), zieht mehrmals mit Aether aus, bis dieser farblos abläuft und saugt den graugrünen Rückstand ab. Dieser wurde analysiert[3]) und dabei die Formel

$$[(OH)_3 \cdot V_2 (CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot (O) \cdot CH_3)_3] \cdot 2\,H_2O$$

erhalten.

	berechnet:	gefunden:
V	15,92%	15,97%
C	44,86%	45,08%

Wie man sieht, hat auch diese V(III)-salicylsäureverbindung, ebenso wie die Erdalkalivanadium(III)-salicylate, die Struktur einer Hydroxoverbindung.

Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse.

In der Einleitung zur vorliegenden Untersuchung wurden die Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums, soweit sie bisher in der Literatur beschrieben waren, zusammengestellt, und dabei darauf hingewiesen, daß die Frage nach der Analogie dieser Verbindungen mit denen anderer dreiwertiger Elemente, vor allem mit denen des Fe (III) und des Cr (III), noch nicht vollständig geklärt ist. J. Meyer[1]) kommt allerdings bei der Untersuchung einer Reihe von V(III)-verbindungen, vor allem von Sulfaten und Amminen, zu dem Ergebnis, daß eine deutliche Aehnlichkeit mit den Fe (III)-verbindungen vorhanden sei; doch ist das von ihm behandelte Material nicht ausreichend, um als vollständiger Beweis gelten zu können.

Zur weiteren Klärung dieser Frage wurde deshalb eine Reihe von innerkomplexen, einfachen komplexen, mehrkernigen Verbindungen und von Doppelsalzen des dreiwertigen Vanadiums teils erneut untersucht, teils erstmalig dargestellt, und zwar im einzelnen:

I. Es wurde folgende innerkomplexe Vanadium(III)-brenzcatechinate dargestellt:

das Ammoniumsalz $(NH_4)_3\,[V(C_6H_4O_2)_3] \cdot 2\,H_2O$
Guanidiniumsalz $(CN_3H_6)_3\,[V(C_6H_4O_2)_3] \cdot 4\,H_2O$
Pyridiniumsalz $C_5H_5NH\,[V(C_6H_4O_2)_2] \cdot 3{,}5\,H_2O$
Dicyandiamidiniumsalz $(C_2N_4OH_7)_3\,[V(C_6H_4O_2)_3] \cdot 2\,H_2O$

Es ergibt sich hieraus, daß ebenso, wie beim Fe (III), beim V(III), innerkomplexe Di brenzcatechinato- und Tri brenzcatechinatoverbindungen existieren.

---

[3]) V durch Verglühen, C durch Verbrennung ermittelt.
[1]) J. Meyer: Z. anorg. Chemie 135, S. 177 ff.

II. Es wurden gut kristallisierende innerkomplexe Vanadium-(III)-salicylate isoliert, denen man die Struktur von Hydroxodisalicylaten zuschreiben muß, nämlich,

das Bariumvanadium(III)-salicylat $Ba[(OH) \cdot V(C_7H_4O_3)_2] \cdot 4\,H_2O$
Strontiumvanadium(III)-salicylat $Sr[(OH) \cdot V(C_7H_4O_3)_2] \cdot 6\,H_2O$
Calciumvanadium(III)-salicylat $Ca[(OH) \cdot V(C_7H_4O_3)_2] \cdot 4\,H_2O$

III. Mit Glykolsäure bildet das dreiwertige Vanadium keine komplexe Verbindungen. Dagegen ließ sich ein einfaches Vanadium(III)-triglykolat $V(C_2O_3H_3)_3 \cdot 4\,H_2O$ darstellen.

Da aber in der Literatur sehr zahlreiche innerkomplexe Eisen-(III)-glykolate beschrieben sind, so wurden dieselben kritisch untersucht und dabei festgestellt, daß mit Sicherheit nur die Existenz der Eisen(III)-d i glykolate angenommen werden kann. Folgende Fe (III)-diglykolate wurden dargestellt und analysiert:

1. Die Eisen(III)-diglykolatosäure $H[Fe(C_2O_3H_2)_2]$
2. eine Reihe ihrer Salze, nämlich:

das Guanidiniumsalz	$CN_3H_6[Fe(C_2O_3H_2)_2] \cdot 3\,H_2O$
Natriumsalz	$Na[Fe(C_2O_3H_2)_2] \cdot 4\,H_2O$
Kaliumsalz	$K[Fe(C_2O_3H_2)_2] \cdot H_2O$
Lithiumsalz	$Li[Fe(C_2O_3H_2)_2] \cdot 1{,}5\,H_2O$
saures Ammoniumsalz	$NH_4 \cdot H_2[Fe(C_2O_3H_2)_2]_3 \cdot 7\,H_2O$
Bariumsalz	$Ba[Fe(C_2O_3H_2)_2]_2 \cdot 4\,H_2O$
Strontiumsalz	$Sr[Fe(C_2O_3H_2)_2]_2 \cdot 10\,H_2O$
Cadmiumsalz	$Cd[Fe(C_2O_3H_2)_2]_2 \cdot 4\,H_2O$

Von diesen Salzen wurden das Guanidiniumsalz und die Salze der zweiwertigen Metalle, d. h. Barium-, Strontium- und Cadmiumsalz erstmalig dargestellt. Von den anderen in der Literatur beschriebenen Eisen(III)-glykolsäureverbindungen konnte nur die Existenz des Ferridiglykolatochlorides $Fe(C_2H_3O_3)_2 \cdot Cl$ wahrscheinlich gemacht werden.

IV. Das dreiwertige Eisen bildet mit Hydroxamsäuren, speziell mit der Benzhydroxamsäure, mehrere innerkomplexe Verbindungen, von denen das Fe (III)-t r i benzhydroxamat $Fe(C_7H_6O_2N)_3$ erneut dargestellt wurde. Es wurde erstmalig eine Vanadium(III)-benzhydroxamsäureverbindung isoliert, die die Struktur eines D i benzhydroxamates hat: $V(C_7H_6O_2N)_2$, und das Chrom(III)-m o n o benzhydroxamat, welches als eine innerkomplexe Hydroxoverbindung $[(OH)_2\,Cr(C_7H_6O_2N)] \cdot n\,H_2O$ oder als ein basisches Salz $Cr(OH)(C_7H_6O_2N) \cdot (n+1)\,H_2O$ angesprochen werden muß.

V. Die bekannten Vanadium(III)-hexarhodanatosalze der Formel $R_3[V(CNS)_6]$ sind viel weniger stark komplex, als die analogen Verbindungen von Eisen (III) und Chrom(III). Trotzdem gelang es, wohl-

charakterisierte Pyridinsubstitutionsprodukte des Hexarhodanatovanadium(III)-komplexes zu erhalten, die dem bekannten Salz von Reinecke und anderen amminhaltigen Chrom(III)-rhodanaten, sowie auch analogen Eisen(III)-verbindungen entsprechen, nämlich

das anormale Pyridiniumsalz der Dipyridintetrarhodanatovanadium(III)-säure $C_5H_5N \cdot H\,[(C_5H_5N)_2 \cdot V(CNS)_4] \cdot C_5H_5N$

normales Pyridiniumsalz der Dipyridintetrarhodanatovanadium-(III)-säure $C_5H_5N \cdot H\,[(C_5H_5N)_2 \cdot V(CNS)_4]$

basisches Pyridiniumsalz $C_5H_5N \left[\begin{matrix} (CNS)_4 \\ V(C_5H_5N)_2 \\ (OH) \end{matrix} \right]$

VI. Auch bei der Bildung von Doppelchloriden tritt die geringere Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen beim Vanadium (III), verglichen mit derjenigen des Eisens (III), deutlich zu Tage; es konnten nur folgende neue Doppelchloride erhalten werden:

Pyridiniumvanadium(III)-chlorid $(C_5H_5NH)_2 \left[V \begin{matrix} Cl_5 \\ H_2O \end{matrix} \right] \cdot 4\,H_2O$

Tetramethylammoniumvanadium(III)-chlorid $(CH_3)_4N\,[VCl_4] \cdot 6{,}5\,H_2O$

VII. Auch bei der Neuuntersuchung der von Barbieri zuerst beschriebenen Vanadium(III)-formiate, bei denen neben dem mehrkernigen Salz $[(OH)_2 \cdot V_3 \cdot (HCO_2)_6]_3 \cdot V(HCO_2)_6 \cdot 12\,H_2O$ auch das einfache Vanadium(III)-triformiat $V(HCO_2)_3 \cdot H_2O$ erhalten werden konnte, sowie bei einigen Versuchen über das Additionsvermögen des violetten VCl_3 an organische sauerstoffhaltige Verbindungen zeigte es sich, daß die Tendenz zur Komplexbildung beim Vanadium (III) viel geringer ist als beim Eisen (III).

Ueberblickt man diese Ergebnisse, so kommt man, in Uebereinstimmung mit der oben zitierten Behauptung von J. Meyer, zu dem Schluß, daß trotz der an und für sich geringeren Neigung des dreiwertigen Vanadiums zur Bildung von Komplexverbindungen und trotz mancher Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Fe (III)- und V(III)-verbindungen, — das dreiwertige Vanadium eine größere Aehnlichkeit mit dem dreiwertigen Eisen, als mit dem dreiwertigen Chrom aufweist.

Vorliegende Arbeit wurde von November 1928 bis Juni 1930 im Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium von Prof. Dr. A. Rosenheim, Berlin N 4, ausgeführt.

Zum Schluß möchte ich noch meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Arthur Rosenheim, für die Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit und sein stets bekundetes Interesse meinen herzlichen Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich, Jakob Wolff, bin am 10. August 1903 als Sohn des Rechtsanwaltes Dr. Grigory Wolff und seiner Ehefrau Marie, geb. Frumkin, in Kaunas (Litauen) geboren. Ich lebte bis zum Jahre 1914 in Kaunas, dann bis zum Jahre 1921 in Petersburg, wo ich eine Oberrealschule besuchte. Im Jahre 1921 kehrte ich nach Kaunas zurück, wo ich im Juni desselben Jahres als Externer beim Oberrealgymnasium des Russischen Dozentenvereins das Abiturientenexamen bestanden habe. Im Jahre 1928 habe ich an der Berliner Universität noch eine Ergänzungsprüfung gemacht.

Im Wintersemester 1921/22 immatrikulierte ich mich an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg, wo ich bis zum Jahre 1926 Chemie studierte. Dann setzte ich mein Chemiestudium an der Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin fort. Ich arbeitete praktisch zuerst im Chemischen Laboratorium der Tierärztlichen Hochschule zu Berlin, bei Herrn Prof. Schroeter, dann im 1. Chemischen Institut der Universität bei Herrn Prof. Schlenk und später im Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium von Herrn Prof. Rosenheim. Das erste Verbandsexamen bestand ich bei Herrn Prof. Schroeter im Jahre 1926, das zweite Verbandsexamen im Jahre 1928 bei den Herren Professoren Schlenk und Bodenstein. Während meines Studiums belegte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren: Bodenstein, Crantz, Dessoir, Haentzschel, Herrmann, Hofmann, Kurlbaum, Miethe, Nernst, Pschorr, Rosenheim, Schlenk, Schroeter, Schubert, Stumpf, Tannhäuser, Wirth.

———